विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १-११

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 1-11

सार्वीकृत स्ट्रूव फलन और इसका आवृत्ति सूत्र

के० एन० भौमिक
गणित विभाग, काशी हिन्दू विश्वविद्यालय, वाराणसी

(डा० ब्रजमोहन द्वारा प्रेषित)

[प्राप्त—अप्रैल ११, १९६३]

सारांश

सार्वीकृत स्ट्रूव फलन, $H_\nu^\lambda(z)$ को

$$H_\nu^\lambda(z)=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)},\ \lambda>0$$

सूत्र द्वारा पारिभाषित करते हुये $H_\nu^\lambda(z)$ द्वारा प्रदर्शित श्रेणियों की चरम अभिसरण एवं उक्त फलन के कतिपय आवृत्ति सूत्रों का अध्ययन प्रस्तुत शोध-निबन्ध का विषय है।

Abstract

A generalized Struve's function and its recurrence formula. *By* K. N. Bhowmic, Department of Mathematics, Banaras Hindu University, Varanasi.

If we define the generalized Struves' function $H_\nu^\lambda(z)$ by the formula :

$$H_\nu^\lambda(z)=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)},\ \lambda>0.$$

then the object of this paper is firstly to discuss the absolute convergence of the series represented by $H_\nu^\lambda(z)$ and secondly to find some recurrence formulae of the same function.

१. विषय प्रवेश

हम जानते हैं कि स्ट्रूव फलन, $H_\nu(z)$ को

$$\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+r+3/2)}$$

श्रेणी द्वारा पारिभाषित किया जाता है। यह सच है कि स्ट्रूव ने इस प्रकार के शून्य तथा इकाई घृष्ठांक वाले विशिष्ट फलनों पर ही शोधें कीं। कुछ हद तक सीमान तथा वाकर[1,2] ने सार्व फलन के गुणों की परीक्षा की है। स्ट्रूव के सार्वीकृत फलन $H_\nu^\lambda(z)$ को हम निम्न सूत्र द्वारा पारिभाषित करते हैं:—

$$H_\nu^\lambda(z)=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\quad\lambda>0\qquad(१\cdot१)$$

प्रस्तुत शोध निबन्ध में $H_\nu^\lambda(z)$ द्वारा अंकित श्रेणी के चरम अभिसरण की विवेचना है और इसी फलन के कतिपय आवृत्ति-सूत्रों की खोज भी है।

२. $H_\nu^\lambda(z)$ द्वारा अंकित श्रेणी का चरम अभिसरण:

माना कि U_r निम्न श्रेणी का सार्व पद है :

$$\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}.$$

तब,

$$\left|\frac{U_r}{U_{r+1}}\right|=\frac{4(r+3/2)|\Gamma(\nu+\lambda+\lambda r+3/2)|}{|z^2|\;|\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)|}.$$

r के उच्च मानों के लिये

$$\Gamma(\nu+\lambda+\lambda r+3/2)\sim c_1e^{-\lambda r}(\nu+\lambda+\lambda r+3/2)^{\nu+\lambda+\lambda r+1}$$

तथा
$$\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)\sim c_2e^{-\lambda r}(\nu+\lambda r+3/2)^{\nu+\lambda r+1},$$

जिसमें c_1 तथा c_2 स्थिरांक हैं।

अत: r के उच्च मानों के लिये:—

$$\left|\frac{U_r}{U_{r+1}}\right|\sim\frac{c_1}{c_2}\frac{4}{|z^2|}\frac{r^\lambda(r+3/2)\left\{\lambda+\dfrac{\nu+\lambda+3/2}{r}\right\}^{\nu+\lambda+1+r\lambda}}{\left\{\lambda+\dfrac{\nu+3/2}{r}\right\}^{\nu+\lambda r+1}}$$

अथवा
$$\underset{r\to\infty}{\text{α}t}\left|\frac{U_r}{U_{r+1}}\right|=\infty\qquad\lambda>0 \text{ तथा } z \text{ के निश्चित मानों के लिये।}$$

अत:
$$\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\quad\text{श्रेणी }\lambda>0$$

तथा $|z|<R$ पर पूर्णत: अभिसरण करती है और z के पूर्णांक फलन के रूप में भी है। अत: $H_\nu^\lambda(z)$ के घात का कोई भी व्युत्पन्न z का पूर्णांक फलन होगा।

चूँकि दी हुई श्रेणी पूर्णतः अभिसारी है अतः इसे पद प्रति पद अवकलित तथा समाकलित करके किसी भी ढंग से पुनः व्यवस्थित कर सकते हैं।

३. $H_\nu^\lambda(z)$ **के लिये आवृत्ति-सूत्रः**

सूत्र I $\lambda z \frac{d}{dz}\{H_\nu^\lambda(z)\}=\{\lambda(\nu+1)-2\nu-1\}H_\nu^\lambda(z)+zH_{\nu-1}^\lambda(z),$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्ति:—(१.१) को दोनों ओर अवकलित करने पर

$$\frac{d}{dz}\{H_\nu^\lambda(z)\}=\frac{d}{dz}\left\{\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\right\}$$

$$=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(\nu+2r+1)(z/2)^{\nu+2r}}{2\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}.$$

पदों को फिर से व्यवस्थित करने पर

$$\frac{d}{dz}\{H_\nu^\lambda(z)\}=\frac{(\nu+1)}{z}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$+\frac{2}{\lambda}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})(z/2)^{\nu+2r}}{2\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$-\frac{(2\nu+1)}{\lambda z}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$=\frac{\{\lambda(\nu+1)-2\nu-1\}}{\lambda z}H_\nu^\lambda(z)+\frac{1}{\lambda}H_{\nu-1}^\lambda(z),$$

यही अभीष्ट परिणाम था।

पुष्टि:–उपर्युक्त परिणाम की पुष्टि $\lambda=1$ के लिये, वाटसन द्वारा प्रस्तुत निम्न सूत्र से की जा सकती है:

$$\frac{d}{dz}\{z^\nu H_\nu(z)\}=z^\nu H_{\nu-1}(z). \quad \ldots \quad (३\cdot१)$$

सूत्र II $$\frac{d}{dz}\{z^{\nu}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)\}=\frac{(2\nu+1)(\lambda-1)}{\lambda}\,z^{\nu-1}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)+\frac{z^{\nu}}{\lambda}H_{\nu-1}{}^{\lambda}(z),$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्तिः—समीकरण (१·१) को z^{ν} से गुणा करके तथा z के प्रति अवकलित करने पर हमें निम्न फल प्राप्त होगा :

$$\frac{d}{dz}\{z^{\nu}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)=\frac{d}{dz}\Big\{\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}(z/2)^{\nu+2r+1}\,z^{\nu}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\Big\}$$

$$=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}(2\nu+2r+1)\,z^{2\nu+2r}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\,.$$

पदों को पुनः व्यवस्थित करने पर

$$\frac{d}{dz}\{z^{\nu}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)\}=(2\nu+1)z^{\nu-1}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)+\frac{2}{\lambda}z^{\nu}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\times\frac{z\nu+2r}{2\nu+2r+1}$$

$$-\frac{(2\nu+1)}{\lambda}\,z^{\nu-1}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$=\frac{(2\nu+1)(\lambda-1)}{\lambda}z^{\nu-1}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)+\frac{z^{\nu}}{\lambda}H_{\nu-1}{}^{\lambda}(z),$$

और यही अभीष्ट था।

पुष्टिः—(३·१) को व्यवहृत करते हुये उपर्युक्त सूत्र की पुष्टि की जा सकती है।

सूत्र III $$\frac{d}{dz}\{z^{-\nu}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)\}=\frac{z^{\nu-1}}{\lambda}(\lambda-2\nu-1)H_{\nu}{}^{\lambda}(z)+\frac{z^{-\nu}}{\lambda}H_{\nu-1}{}^{\lambda}(z),$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्तिः—हमें ज्ञात है कि

$$\frac{d}{dz}\{z^{-\nu}H_{\nu}{}^{\lambda}(z)\}=\frac{d}{dz}\Big\{\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}z^{2r+1}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+3/2)}\times\frac{1}{\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\Big\}\,.$$

अथवा $$\frac{d}{dz}\{z^{-\nu}H_\nu{}^\lambda(z)\}=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(2r+1)z^{2r}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}.$$

$$=z^{\nu-1}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$+\frac{2}{\lambda}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{2r}(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})2^{-\nu-1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}$$

$$-\frac{(2\nu+1)}{\lambda}z^{\nu-1}\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(z/2)^{\nu+2r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}.$$

$$=z^{\nu-1}\frac{\{\lambda-2\nu-1\}}{\lambda}H_\nu{}^\lambda(z)+\frac{z^\nu}{\lambda}H_{\nu-1}{}^\lambda(z),$$

जो अभीष्ट था ।

सूत्र IV $$\frac{d}{dz}[z^{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda)]=z^{(2-\lambda)\nu}H_{\nu-1}{}^\lambda(z^\lambda),$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्ति:—चूँकि

$$z^{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda)=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r z^{2\nu+2\lambda r+1}}{\Gamma(r+3/2)\Gamma(\nu+\lambda r+3/2)}\times\frac{1}{2^{\nu+2r+1}}$$

इसे z के अनुसार अवकलित करने पर

$$\frac{d}{dz}[z^{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda)]=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r z^{2\nu+2\lambda r}.2^{\nu-2r}}{\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})}.$$

$$=z^{(2-\lambda)\nu}H_{\nu-1}{}^\lambda(z^\lambda),$$

प्राप्त होता है जो अभीष्ट प्रतिफल है ।

पुष्टि:—$\lambda=1$ रखकर और (३·१) को व्यवहृत करते हुये उपर्युक्त सूत्र की पुष्टि की जा सकती हैं ।

सूत्र V. $$\frac{d}{dz}[z^{\nu\lambda+(1-\lambda)}H_\nu{}^\lambda(z\lambda)]$$

$$=\frac{\lambda 2^{\nu}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}-\lambda.2^{\lambda-1}z^{\lambda(1-\nu-\lambda)}H_{\nu+\lambda}{}^\lambda(z^\lambda)+(1-\lambda)z^{-\lambda(\nu+1)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda),$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्ति :—चूँकि $\frac{d}{dz}\{\bar{z}^{\nu\lambda+(1-\lambda)} H_\nu{}^\lambda(z^\lambda)\}$

$$=\frac{d}{dz}\Big\{\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r z^{2\lambda r+1}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}\Big\}.$$

$$=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r(2\lambda r+1)z^{2\lambda r}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}.$$

$$=2\lambda\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r z^{2\lambda r}\bar{2}^{\nu-2r-1}}{\Gamma(r+\frac{1}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}$$

$$+(1-\lambda)\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^r z^{2\lambda r}\bar{2}^{\nu-2r-1}}{\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}.$$

$$=\frac{\lambda.\bar{2}^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}-\lambda.2^{\lambda-1}z^{\lambda(1-\nu-\lambda)}H_{\nu+\lambda}{}^\lambda(z^\lambda)+(1-\lambda)\bar{z}^{\lambda(\nu+1)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda),$$

और यही अभीष्ट था।

पुष्टि :—उपर्युक्त प्रतिफल की पुष्टि $\lambda=1$ रखकर

$$\frac{d}{dz}\{\bar{z}^\nu H_\nu(z)\}=\frac{\bar{2}^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}-\bar{z}^\nu H_{\nu+1}(z). \qquad (३·२)$$

सूत्र द्वारा की जा सकती है। यह सूत्र वाटसन[३] द्वारा दिया गया है।

सूत्र VI $\Big\{\frac{\lambda}{z^{\frac{2-\lambda}{\lambda}}}\frac{d}{dz}\Big\}^m\Big\{z^{\frac{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}{\lambda}}H_\nu{}^\lambda(z)\Big\}$

$$=z^{\frac{(2-\lambda)(\nu-m)+(1-\lambda)}{\lambda}}H_{\nu-m}{}^\lambda(z),$$

जिसमें $\lambda>0$ तथा $m=0$ अथवा धनात्मक पूर्णांक है

उपपत्ति :—सूत्र IV को व्यवहृत करने पर

$$\frac{d}{dz}\{z^{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}H_\nu{}^\lambda(z^\lambda)\}=z^{(2-\lambda)\nu}H_{\nu-1}{}^\lambda(z^\lambda).$$

अथवा
$$\frac{d}{dz}\left\{z^{\frac{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}{\lambda}} H_\nu^\lambda(z)\right\} \cdot \frac{\lambda}{z^{\frac{2-\lambda}{\lambda}}}$$

$$= z^{\frac{(2-\lambda)(\nu-1)+(1-\lambda)}{\lambda}} \times H_{\nu-1}^\lambda(z).$$

प्राप्त होता है। इसे z के प्रति अवकलित करने पर

$$\frac{d}{dz}\left\{\frac{\lambda}{z^{\frac{2-\lambda}{\lambda}}}\frac{d}{dz}\right\}\left\{z^{\frac{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}{\lambda}} H_\nu^\lambda(z)\right\}$$

$$= \frac{z^{(2-\lambda)/\lambda}}{\lambda}\, z^{\frac{(2-\lambda)(\nu-2)+(1-\lambda)}{\lambda}} \times H_{\nu-2}^\lambda(z).$$

अथवा
$$\left\{\frac{\lambda}{z^{\frac{2-\lambda}{\lambda}}}\frac{d}{dz}\right\}^2\left\{z^{\frac{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}{\lambda}} H_\nu^\lambda(z)\right\}$$

$$= z^{\frac{(2-\lambda)(\nu-2)+(1-\lambda)}{\lambda}} \times H_{\nu-2}^\lambda(z).$$

प्राप्त होता है। अब आगम (induction) द्वारा:—

$$\left\{\frac{\lambda}{z^{\frac{2-\lambda}{\lambda}}}\frac{d}{dz}\right\}^m\left\{z^{\frac{\nu(2-\lambda)+(1-\lambda)}{\lambda}} H_\nu^\lambda(z)\right\}$$

$$= z^{\frac{(2-\lambda)(\nu-m)+(1-\lambda)}{\lambda}} H_{\nu-m}^\lambda(z),$$

यदि $m=0$ या धनात्मक पूर्णांक हो। यही अभीष्ट था।

उपप्रमेय :— $\lambda=1$ मानने पर

$$\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^m\{z^\nu H_\nu(z)\} = z^{\nu-m} H_{\nu-m}(z),$$

प्राप्त होता है जिसमें $m=0$ या कोई धनात्मक पूर्णांक है।

सूत्र VII $$(\lambda-1-2\nu)z^{\lambda}H_{\nu}^{\lambda}(z)+z^{\lambda+1}H_{\nu-1}^{\lambda}(z)$$
$$=\frac{\lambda z^{\nu+\lambda+1}}{2^{\nu}\sqrt{(\pi)}\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}-\lambda.2^{\lambda-1}z^{2}H_{\nu+\lambda}^{\lambda}(z),$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्ति:—हमें $(\lambda-1-2\nu)z^{\lambda}H_{\nu}^{\lambda}(z)+z^{\lambda+1}H_{\nu-1}^{\lambda}(z)$
$$=(\lambda-1-2\nu)\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}(z)^{\nu+\lambda+2r+1}}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}$$
$$+\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}z^{\nu+\lambda+2r+1}}{2^{\nu+2r}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})}.$$

अथवा $(\lambda-1-2\nu)z^{\lambda}H_{\nu}^{\lambda}(z)+z^{\lambda+1}H_{\nu-1}^{\lambda}(z)$
$$=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}z^{\nu+\lambda+2r+1}}{2^{\nu+2r}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{1}{2})}\left[\frac{\lambda-1-2\nu}{2\nu+2\lambda r+1}+1\right].$$
$$=2\lambda\sum_{r-0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}z^{\nu+\lambda+2r+1}(r+\frac{1}{2})}{2^{\nu+2r+1}\Gamma(r+\frac{3}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}$$
$$=\frac{\lambda.\bar{2}^{\nu}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}z^{\nu+\lambda+1}-2^{\lambda-1}.\lambda z^{2}H_{\nu+\lambda}^{\lambda}(z),$$

प्राप्त होता है जो अभीष्ट परिणाम है।

सूत्र VIII $$\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}}\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}\{\bar{z}^{\nu}H_{\nu}^{\lambda}(z)\}=\frac{\bar{2}^{\nu-\lambda+1}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})z}-\frac{H_{\nu+\lambda}^{\lambda}(z)}{z^{\nu+\lambda}},$$

जिसमें $\lambda>0$.

उपपत्ति:— $$\frac{d}{dz}\{\bar{z}^{\nu}H_{\nu}^{\lambda}(z)\}=\sum_{r=0}^{r=\infty}\frac{(-)^{r}z^{2r}\bar{2}^{\nu-2r}}{\Gamma(r+\frac{1}{2})\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}$$
$$=\frac{\bar{2}^{\nu}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}-2^{\lambda-1}z\frac{H_{\nu+\lambda}^{\lambda}(z)}{z^{\nu+\lambda}},$$

जो अभीष्ट है।

सूत्र IX

$$\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^m \{\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\} = \frac{(-)^{m-1}\bar{2}^{\nu+m-1}}{\pi z^{2m-1}} \sum_{r=0}^{r=\overline{m-1}} \frac{\Gamma(m-r-\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})} \times \frac{(z^2/2^2)^r}{1}$$

$$+2^{(\lambda-1)m}(-)^m \frac{H_{\nu+\lambda m}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+\lambda m}},$$

जिसमें m एक धनात्मक पूर्णांक है और $\lambda > 0$।

उपपत्ति :—सूत्र VIII से हमें निम्न फल प्राप्त होता है :—

$$\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right)\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\} = \frac{\bar{2}^\nu \pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\frac{1}{2^{\lambda-1}z} - \frac{H_{\nu+\lambda}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+\lambda}}.$$

इसे z के प्रति अवकलित करने पर

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right)\{\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\} = \frac{\bar{2}^\nu \pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right) - \frac{d}{dz}\{\bar{z}^{\nu-\lambda}H_{\nu+\lambda}{}^\lambda(z)\}$$

अथवा $$\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}}\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right)^2\{\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\}$$

$$= \frac{{}^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right)\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right) - \frac{\bar{2}^{\nu-\lambda}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\lambda+\frac{3}{2})}\frac{1}{2^{\lambda-1}z}$$

$$+(-)^2\bar{z}^{\nu-2\lambda}\times H_{\nu+2\lambda}{}^\lambda(z)$$

पुनश्च, z के प्रति अवकलित करने पर हमें निम्न फल मिलता है :—

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right)^2\{\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\} = \frac{\bar{2}^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right)\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\}$$

$$-\frac{\bar{2}^{\nu-\lambda}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\lambda+\frac{3}{2})}\frac{d}{dz}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}}\frac{1}{z}\right) + (-)^2\frac{d}{dz}\{\bar{z}^{\nu-2\lambda}H_{\nu+2\lambda}{}^\lambda(z)\}.$$

अथवा $$\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}^3\{\bar{z}^\nu H_\nu{}^\lambda(z)\}$$

$$= \frac{\bar{2}^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}^2\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\} - \frac{\bar{2}^{\nu-\lambda}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\lambda+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\}$$

$$+(-)^2\left[\frac{\bar{2}^{\nu-2\lambda}}{\sqrt{\pi}\Gamma(\nu+2\lambda+\frac{3}{2})}\frac{1}{2^{\lambda-1}z} - \frac{H_{\nu+3\lambda}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+3\lambda}}\right].$$

अतः आगम द्वारा

$$\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}^m\{z^\nu H_\nu^\lambda(z)\}$$

$$=\frac{2^\nu\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}^{m-1}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right)$$

$$-\frac{2^{\nu-\lambda}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\lambda+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\frac{d}{dz}\right\}^{m-2}\left(\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right)$$

$$+\ldots-\ldots+\frac{(-)^{m-1}2^{\nu-(m-1)\lambda}}{\Gamma(\nu+(m-1)\lambda+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\}$$

$$+(-)^m\frac{H_{\nu+\lambda m}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+\lambda m}}.$$

$$=\sum_{r=0}^{r=m-1}\frac{\pi^{-1/2}(-)^r\,2^{\nu-r\lambda}}{\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\}^{m-1-r}\left\{\frac{1}{2^{\lambda-1}z}\right\}+(-)^m\frac{H_{\nu+\lambda m}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+\lambda m}}.$$

अथवा

$$\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^m\{z^\nu H_\nu^\lambda(z)\}=\sum_{r=0}^{r=m-1}\frac{(-)^r\,2^{r-\nu}\pi^{-1/2}}{\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^{m-1-r}\left(\frac{1}{z}\right)$$

$$+(-)^m\frac{H_{\nu+\lambda m}{}^\lambda(z)\,2^{(\lambda-1)m}}{z^{\nu+\lambda m}}.$$

पुनः, $\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^{m-1-r}\left(\frac{1}{z}\right)=\frac{\pi^{-1/2}(-)^{m-1-r}\Gamma(m-r-\frac{1}{2})2^{m-r-1}}{z^{2m-1-2r}}$

$$=\frac{(-2)^{m-1}\Gamma(m-r-\frac{1}{2})(-z^2/2)^r}{\sqrt{(\pi)}z^{2m-1}}.$$

अथवा $\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^m\{z^\nu H_\nu^\lambda(z)\}=\frac{2^\nu(-2)^{m-1}}{\pi z^{2m-1}}\sum_{r=0}^{r=(m-1)}\frac{(z^2/2^2)^r\,\Gamma(m-r-\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu+\lambda r+\frac{3}{2})}$

$$+(-)^m\,2^{(\lambda-1)m}\frac{H_{\nu+\lambda m}{}^\lambda(z)}{z^{\nu+\lambda m}},$$

यदि m एक धनात्मक पूर्णांक हो तथा $\lambda>0$ हो। यही अभीष्ट भी है।

पुष्टि :—(३·२) में $m=1$ तथा $\lambda=1$ रखने से उपर्युक्त सूत्र की पुष्टि हो जाती है।

उपप्रमेय: $\lambda=1$ मानने पर

$$\left\{\frac{1}{z}\frac{d}{dz}\right\}^m \{\overline{z}^{\nu} H_\nu(z)\} = \frac{\overline{2}^{\nu}(-2)^{m-1}}{\pi z^{2m-1}} \sum_{r=0}^{r=(m-1)} \frac{(z^2/2^2)^r \Gamma(m-r-\frac{1}{2})}{\Gamma(\nu+r+\frac{3}{2})} + (-)^m \frac{H_{\nu+m}(z)}{z^{\nu+m}},$$

जिसमें m एक धनात्मक पूर्णांक है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

उदार पथ-प्रदर्शन एवं सुझावों के लिये ये लेखक डा० ब्रजमोहन का आभारी है।

निर्देश

१. सीमॉन। *Jahrbuch uber die Fortschritte der Math.* १८९०, पृ० ३४०-३४२।

२. वाकर, जे०। *The Analytical Theory of Light.* कैम्ब्रिज, १९०४, पृ० ३९२-३९५।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका,
१९६३, ६, १३–१५

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 13-15

कतिपय सशक्त जीवाणुरोधियों का निर्माण थायमॉल से ऐज़ो रंजक, भाग–१

एस० के० गांधी, सी० एस० पाण्डेय तथा आर० के० कौल
रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त–मार्च २३, १९६३]

सारांश

विभिन्न ऐमीनों के डायज़ोटीकरण एवं थायमॉल के साथ संघनन द्वारा ऐज़ो-रंजक तैयार किये गये। ६-ऐज़ो-रंजकों को पृथक् किया गया और उन्हें परिष्कृत कर लेने के पश्चात् उनके λ–महिष्ठ ज्ञात किये गये।

Abstract

Preparation of some potential anti-bacterials. Azo dyes from thymol. Part I *By* S K. Gandhi, C. S. Pandey and R. K. Kaul, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad.

Azo dyes were prepared by diazotising various amines and condensing with thymol. The 6-azo dyes were separated, purified and their λ-max. were determined.

थायमॉल तथा इससे तैयार किये गये अनेक यौगिकों में रोगाणुरोधकता तथा ओषधि-प्रभावात्मकता के गुण पाये जाते हैं। साथ ही, अनेक प्रतिस्थापित थायमॉल एवं थायमॉल से व्युत्पन्न ऐज़ो रंजकों में भी यक्ष्मा, कुष्ठ इत्यादि के प्रति जीवाणुरोधकता के सम्बन्ध में सफल शोधकार्य हुए हैं। [१, २, ३]

थायमॉल से प्राप्त एज़ो रंजक ऊन तथा रेशम पर चटक रंग ला देते हैं। रजतमापीय अनुमापनों में इनका उपयोग सफल सूचकों के रूप में किया जा चुका है; किन्तु ऐज़ो थायमॉल के बनाये जाने एवं उनके अध्ययन किये जाने के प्रमाण कुछ ही हैं। [४, ५, ६] फलतः यह विचार किया गया कि थायमॉल से प्राप्त रंजकों एवं उनके व्युत्पन्नों का विस्तृत अध्ययन उपयोगी सिद्ध हो सकता है। प्रस्तुत सूचना में ऐसे कतिपय रंजकों के गुणधर्म दिये जा रहे हैं। उनके २:६ बिस-व्युत्पन्नों एवं अन्य रंजकों के अन्य गुणधर्मों को फिर सूचित किया जावेगा

सारणी १

६–ऐज़ो रंजक

	थायमॉल के साथ डायजोटीकृत एवं संघनित ऐमीन	विलायक जिससे मणिभीकृत हुए	गलनांक*	रंजक मणिभों के रंग	ऐलकोहल में रंजकों के रंग	ऐलकोहल तथा १ विन्दु NaOH में रंजक का λ महिष्ठ (mμ)	नाइट्रोजन% प्राप्त	नाइट्रोजन% परिगणित
१.	आर्थो-नाइट्रो ऐनिलीन	बेंजीन	१३५°	इंडिया लाल	मैरीगोल्ड (Marigold	४९०	१३.९	१४
२.	मेटा-नाइट्रो ऐनिलीन	बेंजीन	१५ °	टैंगेरीन (Tangerine)	नास्टुरियम (Nasturium)	४९०	१३.९	१४
३.	आर्थो-टोलिवडीन	ऐलकोहल	८०°	वर्णक्रम नारंगी (Spectrum orange)	टैंगेरीन	४६०	१०.४	१०.४
४.	पैरा-टोलिवडीन	ऐलकोहल	८५°	,, ,,	,, ,,	४४०	१०.४	१०.४
५.	आर्थो-ऐनिसिडीन	ईथर		चटक लाल	कार्डिनल (Cardinal)	४८०	९.८	९.९
६.	पैरा-ऐमीन एसीटोफीनीन	बेंजी		चटक लाल	नैस्टुरियम	५१०	९.३	४.४
७.	पैरा-ऐसीटैनीलाइड	बेंजीन	१४०°	स्वर्णिम भूरा	मैरीगोल्ड	४२०	१३.५	१३.५
८.	डाइऐसीटिल (क्रमांक७)	बेंजीन	२०९°	एगप्लांट (Egg Plant)	नैस्टुरियम	४७०	१५.५	१५.५
९.	आर्थो-ऐमिनो बेंज़ोइक अम्ल	ऐलकोहल	२४५°	टेराकोटा (Terracotta)	टैंगरीन	४८०	९.३	९.३
१०.	पैरा-ऐमिनो बेंज़ोइक अम्ल	ऐलकोहल	२१२°	ताम्रीय भूरा	वर्णक्रम नारंगी	४७५	९.४	९.३
११.	आर्थो-फेनिटिडीन	क्लोरोफॉर्म	१२६°	भूरा	पोस्ताही (Poppy)	४४०	९.४	९.३
१२.	बीटा-नैफ्थिल ऐमीन	बेंजीन	११०°	हल्का भूरा	टैंगरीन	४७०	९.२	९.३

*गलनांकों का संशोधन नहीं किया गया।

प्रयोगात्मक

ऐमीनों का डायज़ोटीकरण मान्य विधियों द्वारा किया गया। डायज़ोनियम क्लोराइड को लगातार हिलाते हुये थायमॉल के क्षारीय विलयन में ०-५°सें० पर शीघ्रता से डाल दिया गया। पी–एच को १ पर स्थिर रखा गया। यदि आवश्यकता पड़ी तो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल डाला गया। २: ६ डिस एवं ६ ऐज़ो रंजकों को प्रभाजनीय अवक्षेपण द्वारा ऐलकोहल में से पृथक् कर लिया गया। रंजकों को प्राप्त करने के लिये उन्हें पहले सोडियम हाइड्रॉक्साइड में घोलकर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल द्वारा अवक्षेपित कर लिया गया। इन रंजकों को विभिन्न विलायकों में से मणिभीकृत किया गया।

प्राप्त यौगिकों के λ-महिष्ठ ज्ञात किये गये जो सारणी–१ में अंकित हैं।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकों में से एक (श्री गांधी) कौंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च का आभारी है जिसने फेलोशिप प्रदान की।

निर्देश

१. कार्लसन, ए० जी०। *Disease of Chest*, १९५५, **३३**, ६००।

२. उर्किया, डी० ए०। **काम्प्ट० रेण्ड० सोसा० बायोला०**, १९५५, **१४९**, १९४८।

३. टिबोर जोलनाई। **बायोकेमि० फार्मको०**, १९६०, ५, १।

४. मर्ज़ारी, जी० तथा पोसेटो, जी०। *Chem. Centr.*, १८८६, १३६ **तथा गजेट, १५**, ५२-५५।

५. रेने रोयर, ऐन्ड्रे शायटिन, राबर्ट मिशेलेट तथा इटिएने एलेग्रिनी। **बुले० सोसा० केमि०**, १९५७, ८४७।

६. हिरोशी यामाज़ा। **याकुगाकू जाशी**, १९६०, ८०, ४६८-७४।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
१९६३, ६, १७-२२

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 17-22

जलीय विलयन में p-बेंज़िल सलफोनिक अम्ल एज़ोरिसॉसिन (सोडियम लवण) का कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य के रूप में आचरण

सत्येन्द्र पी० संगल

रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—अप्रैल २१, १९६३]

सारांश

p-बेंजिल सलफोनिक अम्ल एज़ो रिसार्सिन (ट्रोपियोलिन—O) को एक कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य के रूप में प्रयुक्त करने पर जो परिणाम प्राप्त हुये उनसे ज्ञात हुआ कि सान्द्रता के वर्गमूल एवं ग्रामाणुक चालकता के आलेखन से जो वक्र प्राप्त होता है वह मकबेन द्वारा कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्यों के लिये प्राप्त वक्रों के अनुरूप है। ताप के विपक्ष में विशिष्ट चालकता के आलेखन द्वारा प्राप्त वक्र के बहिर्वेशन से शून्य चालकता का ताप–२३·५ परिगणित हुआ और ताप गुणांक प्रति १०० चालकता पर ०·९४ से १·६२ तक। इन परिणामों से जलीय विलय में ट्रोपियोलिन की कोलायडीय प्रकृति स्थापित होती है।

Abstract

Behaviour of p-benzyl sulphonic acid azoresorcin (sodium salt) (Tropaeolin-O) as a colloidal electrolyte in aqueous solution. *By* Satendra P. Sangal, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

Behaviour of *p*-benzyl sulphonic acid azoresorcin (Tropaeolin-O) as a colloidal electrolyte has been studied. The curve obtained by plotting the square root of concentration and the molar conductance resembles to the curve obtained by McBain for the colloidal electrolytes. The temperature of zero conductance obtained by the extrapolation of the curves obtained by plotting the specific conductance against temperature has been calculated to be—23.5° and the temperature coefficient per hundred of the conductance to be from 0.94 to 1.62. These results establish the colloidal nature of the tropaeolin in aqueous solution.

वर्णक्रम प्रकाशमापी द्वारा विभिन्न कार्बनिक अभिकर्मकों के धातु कीलेटों के संघटन का अध्ययन करते हुये यह देखा गया कि यदि प्रयुक्त विलयन तनु नहीं होते तो परिणाम ठीक नहीं आते। इसका कारण यह है कि अभिकर्मक कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्यों की भाँति आचरण करते पाये गये। इस दृष्टिकोण से जिन

अभिकर्मकों का हमारी प्रयोगशाला में अभी तक व्यवहार हुआ है वे हैं अमोनियम ऑरिन ट्राइकार्बोक्सिलेट[1], सोडियम ऐलिजैरिन ३-सलफोनेट[2], p-नाइट्रोबेंजीन एज़ो क्रोमोट्रापिक अम्ल[3], ७-आयोडो ८-हाइ-ड्रॉक्सि क्विनोलीन-५-सलफोनिक अम्ल[4], सोडियम-२-नैफ्थाल-३:६ डाइसलफोनिक अम्ल[5], तथा १(o—आर्सेनोफेनि एज़ो)-२-नैफ्थॉल-३:६-डाइसलफोनिक अम्ल[7]।

यह देखा गया है कि p-बेंजिल सलफोनिकअम्ल एजोरिसार्सिन पैलैडियम के लिए एक अत्यन्त संवेदनशील अभिकर्मक है फलतः प्रस्तुत शोध-निबन्ध में पैलैडियम-p-बेंजिल सलफोनिक अम्ल एज़ो-रिसार्सिन कीलेट के संघटन एवं स्थायित्व पर इस अभिकर्मक के कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य के रूप में आचरण की खोज एवं परिणाम प्रस्तुत किये जा रहे हैं।

प्रयोगात्मक

उपकरण—विलयनों की विद्युत् चालकता का मापन लीड्स तथा नार्थ्रप कोहलराउश स्लाइड वायर द्वारा दिया गया जिसमें परिपथ में एक आडियो फ्रीक्वेंसी आसिलेटर (श्रव्यावृत्ति दोलक) लगा था और जो २२०/५० चक्र प्रत्यावर्ती धारा द्वारा चालित था। इसमें जो सेल प्रयुक्त हुआ उसका सेल-स्थिरांक ०·५८७५ था और वह नमन (dip) प्रकार का था।

पदार्थ—p-बेंजिल सलफोनिक अम्ल एज़ोरिसार्सिन (डाइसोडियम लवण) के नमूने (बी० डी० एच० कोटि का) को चालकता जल में विलयित करके अभिकर्मक तैयार किया गया।

परिणाम तथा विवेचना

p–बेंजिल सलफोनिक अम्ल एज़ोरिसार्सिन की विशिष्ट चालकता (specfic conductance) २५° से० पर विभिन्न तनुताओं के लिये ज्ञात कर ली गई और इसे अभिकर्मक की सान्द्रता के वर्गमूल को ग्रामाणुक चालकता के विपक्ष में आलेखित किया गया। इस प्रकार जो वक्र प्राप्त हुआ (**चित्र १ तथा सारणी १**)। वह रेखीय न होकर मकबेन[8] द्वारा दिये गए कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य के अनुरूप पाया गया। यदि यह वास्तविक विद्युद्विश्लेष्य की भाँति आचरण करता तो यह वक्र सरल रेखा के रूप में होता और तब डेब्याई-हुकेल समीकरण व्यवहृत होता।

ट्रोपियोलिन के विलयन की विशिष्ट चालकता का निश्चयन कई तापों पर भी किया गया (सारणी २)।

विशिष्ट चालकता तथा ताप के आलेखन से जो वक्र प्राप्त हुआ (**चित्र २**) उससे शून्य चालकता का ताप बहिर्वेशित किया गया जो –२३·५° पाया गया। चित्र २ से ही ३५° से० पर चालकता की १०० इकाइयों के लिये ताप गुणांक प्रति सेण्टीग्रेड अंश परिगणित कर लिया गया। इस प्रकार से प्राप्त परिणाम सारणी ३ में प्रस्तुत हैं।

सारणी १

सान्द्रता के साथ ग्रामाणुक चालकता में परिवर्तन

$\sqrt{C} \times 10^2$	ग्रामाणुक चालकता, म्हो
२·००	४२५
२·८३	४२५
२·४६	४१६
४·००	४१०
४·४७	४००
४·८९	३९५
५·२७	३७५
५·६५	३६२
६·००	३७५
६·३२	३८६
६·६४	३७५
६·९९	३६५
७·२१	३६०
७·४१	३६६
७·७४	३६५
८·२९	३६१
८·४७	३५७
८·९४	३६०
९·५०	३६६
१०·००	३६६

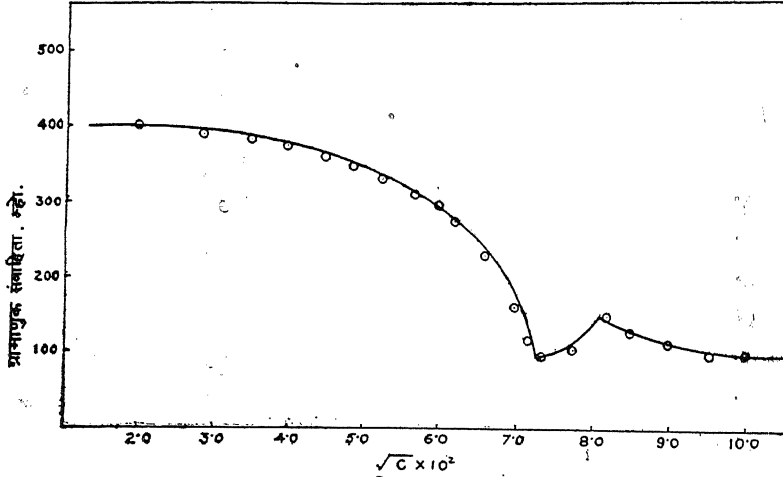
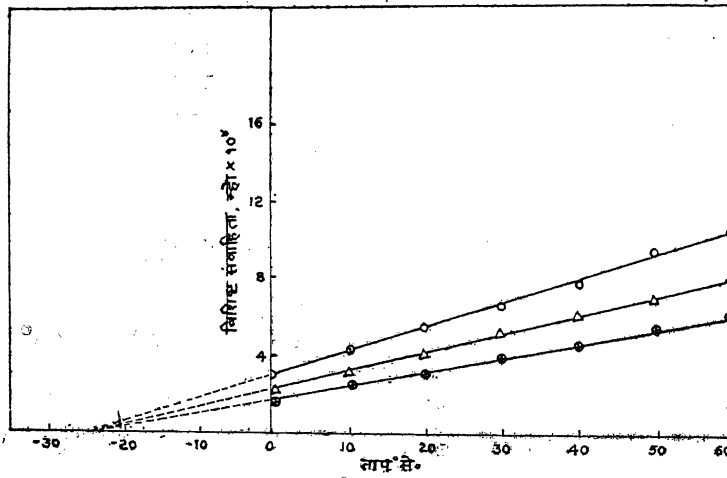
सारणी २

विभिन्न तापों पर विशिष्ट चालकता में परिवर्तन

ट्रोपियोलिन की सान्द्रता (M)	विशिष्ट चालकता, म्हो × १०⁴						
	५°	१०°	२०°	३०°	४०°	५०°	६०°
०·००३	६·०	५·५	४·२५	३·७८	३·०	२·५	१·५
०·००५	८·०	६·५	६·०	५·२	४·०	३·२५	२·५
०·०१०	१०·०	९·५	७·६	६·५	५·६	४·२५	३·०

सारणी ३

चालकता के ताप गुणांक

ट्रोपियोलिन की सान्द्रता (M)	३५° पर (वक्र से) विशिष्ट चालकता म्हो × १०⁴	प्रति सेंटीग्रेड अंश पर ताप गुणांक	चालकता की १०० इकाइयों के लिये ताप गुणांक
०·००३	४·२५	०·०४०	०·९४
०·००५	५·६०	०·०८०	१·६०
०·०१०	७·४०	०·१२०	१·६२

चित्र १

चित्र २

इन परिणामों से यह निश्चित हो जाता है कि अभिकर्मक एक कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य की भाँति आचरण करता है। मुशरान तथा प्रकाश[९] ने अनेक कोलायडीय तन्त्रों के अध्ययन के फलस्वरूप यह ज्ञात किया कि सामान्य रीति से किसी वास्तविक विद्युद्विश्लेष्य की शून्य चालकता का ताप लगभग—४०° सें० होता है जब कि कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्यों के साथ यही ताप—१५° तथा—३५° के बीच में होता है। इन परिणामों की पुष्टि भी अनेक रंजकों के कोलायडीय आचरण सम्बन्धी अध्ययनों से हो चुकी है।[१०] साथ ही ३५° सें० पर कोलायडीय तन्त्रों एवं कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्यों में १०० इकाई चालकता पर प्रति सेण्टीग्रेड अंश पर ताप गुणांक अधिकांशतः २·०० से कम देखा गया।

अतः उपर्युक्त प्रेक्षणों से यह निष्कर्ष निकलता है कि p-बेंजिल सलफोनिक अम्ल एज़ो रिसार्सिन एक कोलायडीय विद्युद्विश्लेष्य की भाँति आचरण करता है। अतः इस अभिकर्मक के धातु-कीलेटों के संघटन एवं स्थायित्व के निश्चयन करते समय इसके कोलायडीय आचरण पर ध्यान रखना होगा। फलतः भौतिक-रासायनिक अध्ययनों में यदि इस अभिकर्मक को वास्तविक विलयन के रूप में कीलेटीकारक का कार्य करना हो तो इसके अत्यन्त तनु विलयन ही प्रयुक्त किये जाने चाहिए।[११]

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा० अरुण कुमार दे के प्रति उनके बहुमूल्य परामर्श के हेतु एवं काउंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च, नई दिल्ली के प्रति आर्थिक सहायता के लिए अपना आभार प्रदर्शित करता है।

निर्देश

१. मुकर्जी, ए० के० तथा दे, ए० के०। **जर्न० कोलायड साइं०**, १९५८, **१३**, ९९।
२. वही। **कोलायड ज़ि०** १९५८, **१५८**, १४७।
३. श्रीवास्तव, सी० एस०, सेठ, आर० एल० तथा दे, ए० के०। **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०** (प्रेषित)।
४. वही। **कोलायड ज़ि०**, १९६२, १८३।
५. वही। **जर्न० कोलायड साइं०**, १९६२, **१७**, ८६।
६. सिनहा, एस० एन०, श्रीवास्तव, एस० सी० तथा दे, ए० के०। **वही**, १९६२, **१७**, ६०१।
७. संगल, एस० पी० तथा दे, ए० के०। **जर्न० साइंटि० इण्डस्ट्रि० रिसर्च**, १९६२, **२१** बी०, ६००।
८. मकबैन, जे० डब्लू०। **कोलायड साइंस**, डी० सी० हीथ एण्ड कम्पनी, बोस्टन, १९५०।
९. मुशरान, एस०पी०तथा प्रकाश, एस०। **जर्न० फिजि० केमि०**, १९४६, **५०**।
१०. शिवपुरी, टी० एन० तथा प्रकाश, एस०। **करेंट साइं०**, १९४९, **१८**, ४०३।
११. दे, ए० के०। **जर्न० कोला० साइं०**, १९४८, **३**, ४७३।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
१९६३, ६, २३–३०

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 23-30

जल-विरक्त कलिलों की आवेषण गति का मध्यतल सीमा विधि द्वारा अध्ययन : भाग १

(क्रोमिक हाइड्रॉक्साइड कलिल के अपोहन काल में ξ-विभव और आवेषण आवेग परिवर्तनों की पेन तथा भट्टाचार्य की परिकल्पनाओं की दृष्टि से विवेचना)

प्रीतम दास भटनागर

रीजनल इंजीनियरिंग कालेज, श्रीनगर, कश्मीर

[प्राप्त—जनवरी २६, १९६३]

प्रस्तुत प्रपत्र में क्रोमिक हाइड्रॉक्साइड कलिल के अपोहन काल में ξ-विभव परिवर्तनों की द्विगुण स्तर की मोटाई तथा माध्यम के आयनिक बल के पारस्परिक सम्बन्धों के आधार पर एक नए दृष्टिकोण से विवेचना की गई है एवं ξ-विभव/कलिल के शुद्धता वक्र के उच्चतम मान को भट्टाचार्य समीकरण $C = \frac{a + m.^{1}/t}{n + 1/t}$ के चरम सान्द्रता मानक 'a' से सम्बन्धित करते हुए पेन तथा भट्टाचार्य की ξ विभव सम्बन्धी परिकल्पनाओं की तुलनात्मक समीक्षा की गई है ।

Abstract

Studies on the electrophoretic velocity of lyophobic sols by boundary method. Part-I. *By* Pritam Das Bhatnagar, Regional Engineering College, Srinagar, Kashmir.

The changes in the ξ potential during the dialysis of $Cr(OH)_3$ sol have been discussed with reference to the thickness of the double layer as related to the ionic strength of the medium. The maxima in ξ-potential/purity of the sol curve have been connected with '*a*', the critical concentration of the electrolyte in Bhattacharya's equation $C = \frac{a + m.^{1}/t}{n + ^{1}/t}$ for slow coagulation; and Pain's hypothesis has been critically compared with one extended by Bhattacharya's equation.

क्रूइट[१], फ्रैण्डलिश तथा रोना[२], पौविस[३] तथा एलिसाफौफ[४] द्वारा विद्युद् गत्यात्मक (electrokinetic) प्रक्रियाओं पर विद्युद्विच्छेद्यों की सान्द्रता के प्रभाव के अध्ययन के परिणामस्वरूप यह भलीभाँति ज्ञात है कि विद्युद् विच्छेद्यों की सान्द्रता बढ़ने पर पहले तो ξ-विभव बढ़ता है तथा एक उच्चतम मान पर पहुँच कर फिर घटने लगता है ।

पौविस ने तेल-जल तथा क्रुइट ने काँच-जल अन्तर-धरातलों के लिये $K_4Fe(CN)_6$, KCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$ तथा $ThCl_4$ की बढ़ती हुई सान्द्रता के ζ-विभवों पर पड़ने वाले प्रभाव का आवेषण गति (electrophoretic velocity) तथा प्रवाह विभव (streaming potential) उपायों द्वारा अध्ययन किया और यह ज्ञात किया कि यह आयनों की संयोजनीयता तथा अवशोषणीयता (adsorbability) पर निर्भर है।

यद्यपि कलिल कणों के चारों ओर विपरीत आवेश वाले आयनों के वातावरण विषयक विचारों का उद्गम विद्युद्विच्छेद्यों के आयन मंडलों की उपस्थिति की सम्भावना से कहीं पहले हो चुका था किन्तु पेन[५] (१९२८) ने परिवहन (transport) क्रिया पर आधारित प्रयोगों द्वारा ज्ञात विभिन्न संचालकता वाले कलिलों के आवेषण आवेग-सम्बन्धी परिणामों पर डिबाई एवं हुकिल[६] के सिद्धान्तों की दृष्टि से पुनर्विचार किया तथा कलिल कणों एवं आयनों सम्बन्धी परिकल्पनाओं में सम्भावित समानता की ओर ध्यान आकर्षित किया।

विद्युत् संचालकता से घटने के साथ आवेषण आवेग के बढ़ते जाने को ध्यान में रखते हुए उन्होंने कलिल कणों की एक ऐसी अवस्था की परिकल्पना की जिसमें अनन्त रूप से न्यून संचालकता की दशा में कलिल कणों के द्विगुण-स्तर (double layer) की मोटाई अनन्त रूप से आयनों की भाँति अधिकतम हो गई हो। इस अवस्था में कलिल कणों की आवेषण गति उच्चतम होगी जिसका मान आवेषण गति संचालकता वक्रों के बहिर्वेशन (extrapolation) द्वारा प्रदर्शित किया। उनकी विवेचना से यह स्पष्ट हो जाता है कि कलिल कणों के सम्बन्ध की ऐसी परिकल्पना करते समय स्वयं कलिल अवस्था के स्थायित्व को ध्यान में नहीं रखा गया।

कलिल अवस्था के स्थायित्व पर विद्युद्विच्छेद्यों की उपस्थिति सान्द्रता के दृष्टिकोण से भट्टाचार्य[७] द्वारा एक नवीन समीकरण प्रस्तुत हुआ :

$$C = a + \frac{m.1/t}{n + 1/t}$$

जिसमें $C =$ विद्युद् विच्छेद्य की सांद्रता
$t =$ अवक्षेपण काल
n, m तथा a स्थिरांक हैं।

इस समीकरण की सूक्ष्म विवेचना में 'a' विद्युद्विच्छेद्यों की एक ऐसी चरम सान्द्रता का सूचक है जो कलिल कणों को सैद्धान्तिक रूप से चिर स्थायित्व तथा कम से कम प्रयोगात्मक दृष्टि से अधिकतम स्थायित्व प्रदान करेगी। कलिल कणों के स्थायित्व के आधारभूत सिद्धान्तों की भाषा में इस अवस्था में ζ-विभव का मान उच्चतम होगा तथा आधुनिक मान्यता के अनुसार (जैसा इस निबन्ध में अन्यत्र वर्णित है) उनकी आवेषण गति भी अधिकतम होगी।

अतः एक अत्यन्त विचारणीय तथ्य है कि पेन तथा भट्टाचार्य द्वारा दो विभिन्न परिस्थितियों में किए गए प्रयोगों के परिणाम कलिल कणों की एक ही परिकल्पित अवस्था (जिसमें उनकी आवेषण गति अधिकतम हो) की ओर ले जाते हैं। हमारा ध्यान इस ओर आकृष्ट हुआ। प्रस्तुत निबन्ध में हमने

$Cr(OH)_3$ कलिल के अपोहन काल में की गई इसकी आवेषण गतियों की गणनाओं द्वारा इस विषय पर प्रकाश डालने का प्रयत्न किया है।

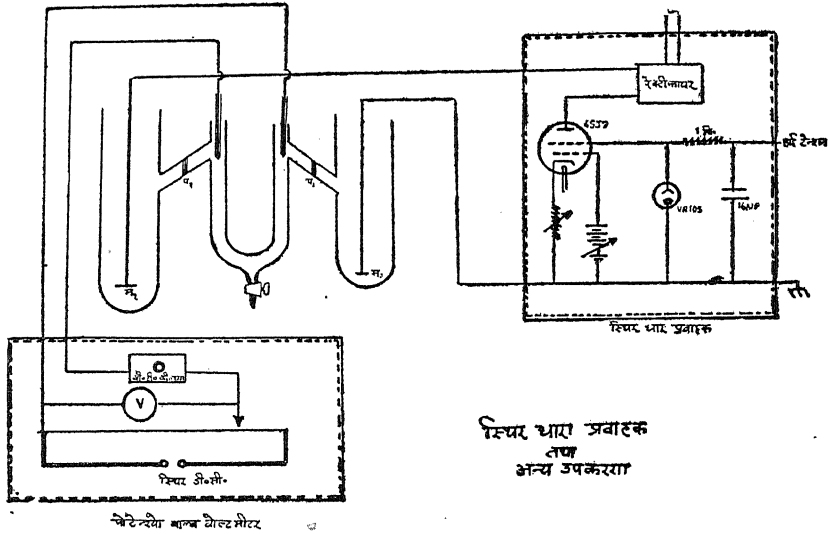
प्रयोगात्मक

$Cr(OH)_3$ कलिल बनाना :

अमोनियम कार्बोनेट के २% घोल को $Cr\,Cl_3$ के ५% घोल में निरन्तर विलोड़न करते हुए बूँद-बूँद करके तब तक मिलाया जब तक अवक्षेप का घुलना समाप्त न हो गया। अवक्षेपित $Cr(OH)_3$ को फिर से $Cr\,Cl_3$ घोल डाल कर पुर्नघुलित कर लिया। प्राप्त कलिल को बहते हुए आसुत जल द्वारा अपोहित किया।

उपकरण तथा मापन विधि :

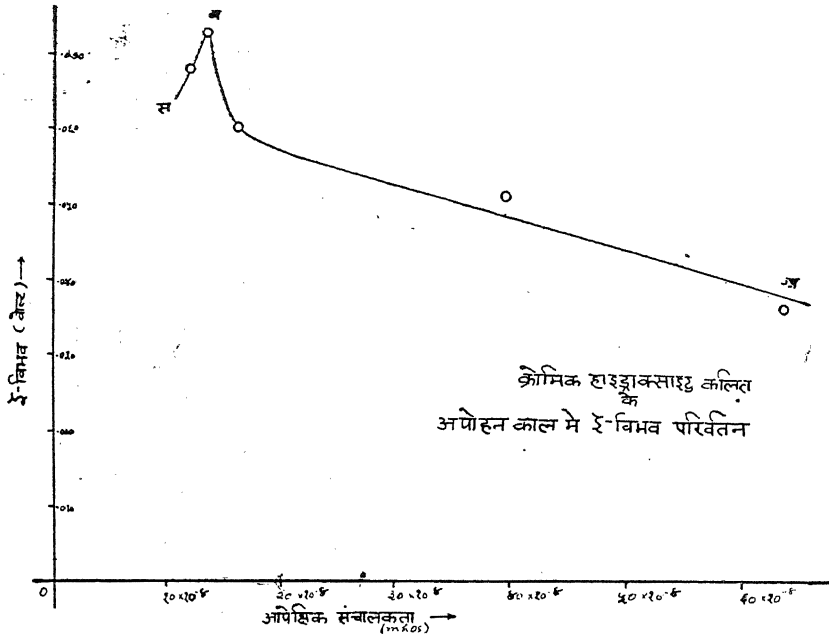
प्रयुक्त उपकरण टेसीलियस[5] के अनुसार दो भागों से बना है। विद्युदग्र पात्र प१ और प२ तथा मुख्य U नली मानक काँच जोड़ों (Standard glass joints) द्वारा जोड़े जाते हैं। $म_1$ तथा $म_2$ दो प्लेटिनम पत्र विद्युदग्र हैं जिनको स्थिर धारा प्रवाहक से सम्बन्धित कर दिया जाता है।

यू नली तथा संलग्न भागों को क्षार, क्रोमिक अम्ल तथा अन्त में आसुत जल से स्वच्छ करके चित्र १ के अनुसार लगा दिया जाता है। प्लेटिनम पत्ती के विद्युदग्र टेसीलियस नलियों में तथा गौण

चित्र १

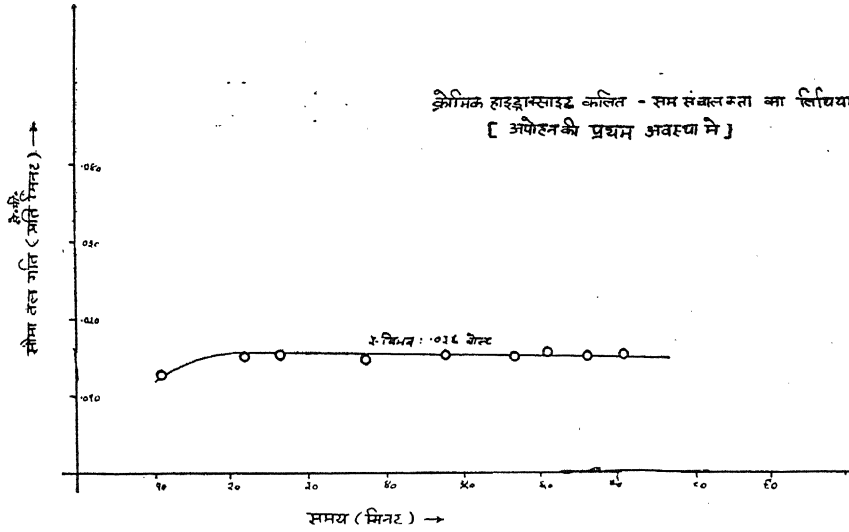
प्लेटिनम तार विद्युदग्र मुख्य नली में एक निश्चित चिह्न पर लगा दिये जाते हैं और विद्युत् विच्छेद्य भर दिया जाता है। अब अत्यन्त सावधानी से न्यूनतम जल दाब के अन्तर्गत मुख्य नली से विद्युद्-

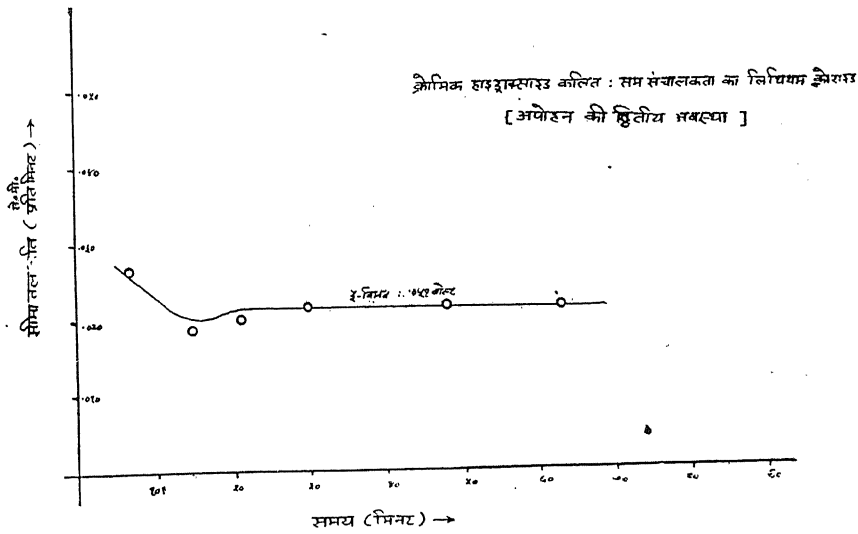
विच्छेद्य के संग स्पष्ट सीमा बनाते हुए कलिल विलय प्रविष्ट किया जाता है। जब यह सीमा एक स्वमान्य निश्चित स्थान पर पहुँच जाती है तो कलिल विलय का अन्तर्प्रवाह रोक दिया जाता है। यह तल सूक्ष्मदर्शी द्वारा पढ़ लिया जाता है और विद्युत् धारा प्रवाहित कर दी जाती है। स्थिर मध्यान्तरों पर सीमा की स्थिति ज्ञात करते जाते हैं। सीमा गति के स्थिर हो जाने पर, जैसा वक्रों **(चित्र ३--६)** से स्पष्ट है, आवेषणगति तथा ξ-विभव की गणना कर ली जाती है।

विवेचना

चित्र २ से स्पष्ट विदित होता है कि क्रोमिक हाइड्रॉक्साइड के कलिल कणों का ξ-विभव, एक सीमा तक आयनिक बल घटने के साथ बढ़ता जाता है तथा एक उच्चतम मान प्राप्त करने के पश्चात् यदि आगे आयनिक बल घटाया जाय तो उसमें उल्लेखनीय कमी दृष्टिगोचर होती है। ये परिणाम निश्चित रूप से संकेत करते हैं कि आयनिक बल की एक ऐसी चरम सीमा है जहाँ तक ξ-विभव इसके विलोमानुपाती रहता है तथा आयनिक बल की अत्यन्त न्यूनता के क्षेत्र में यह अनुपात-शृंखला भंग हो जाती है।

चित्र २

अतः पेन द्वारा सैद्धान्तिक आधार पर प्रस्तावित अन्तिम न्यून आयनिक बल की अवस्था में कलिल कणों की आवेषण गति के अधिकतम होने में प्रयोगात्मक दृष्टि से स्वाभाविक विरोधाभास प्रतीत होता है।

इस संदर्भ में भट्टाचार्य द्वारा कलिल कणों के स्थायित्व विषयक समीकरण के स्पष्टीकरण में परिकल्पित चरम सान्द्रता मान '*a*' की यथार्थता दृष्टिगत होती है। प्राप्त परिणामों की सूक्ष्म विवेचना करते समय कलिल कणों तथा आयनों की आधारभूत कल्पनाओं पर पुनः विचार करना तर्कसंगत होगा।

चित्र ३

पेन के शब्दों में दोनों प्रकार के कणों में सर्वप्रथम महत्वपूर्ण अन्तर तो केन्द्रीय कणों के परिमाण में ही है। दूसरा महत्वपूर्ण अन्तर गुआय और स्टर्न द्वारा प्रस्तावित कणों के विपरीत आवेश वाले आयनों

चित्र ४

का द्विगुण-स्तरों के संगठन तथा डिबाई एवं हुकिल द्वारा आयन के चारों ओर के विपरीत आवेश वाले आयन मण्डल से सम्बन्धित धारणाओं में निहित है। इन दोनों सिद्धान्तों के सम्बन्ध को दृष्टिगत रखते हुए निम्नलिखित समीकरणों,

$$U=\frac{\epsilon\zeta E}{4\pi\eta}\text{—(I)}$$ हैलमोल्ट तथा स्मोलूचोवस्की के द्विगुण स्तर के सिद्धान्त से,

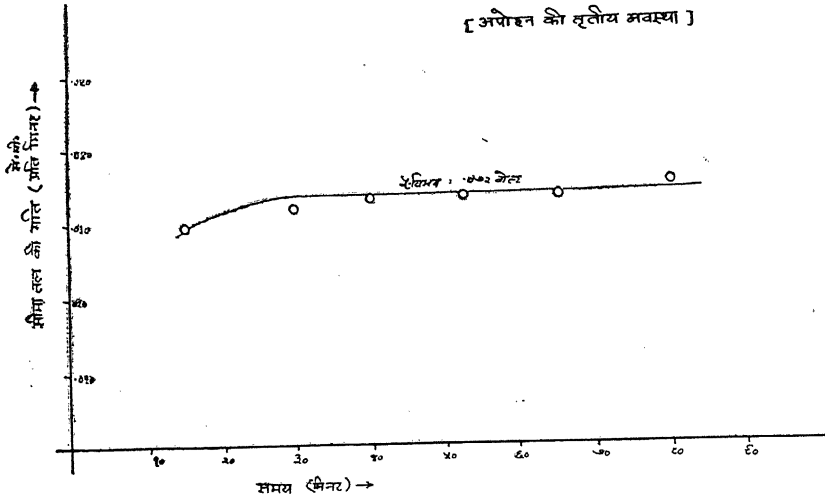
तथा $$\sigma=\frac{\epsilon\zeta K}{4\pi}\text{—(II)}$$

एवं $$K=\frac{1}{d}=\sqrt{\frac{8\pi e^2 N^2 \Sigma C Z^2}{1000\epsilon RT}}\text{—(III)}$$

} आयन मंडल तथा द्विगुण स्तर की साम्यावस्था के अनुसार

के हल करने पर :—

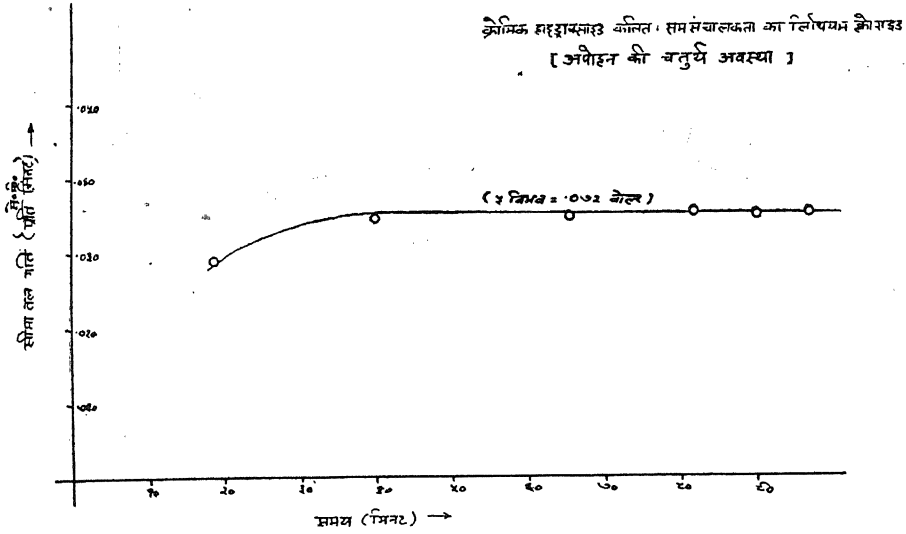
$$U=\frac{E\sigma}{\eta}\sqrt{\frac{1000\epsilon RT}{8\pi N^2 e^2 \Sigma C Z^2}}\text{—(IV)}$$

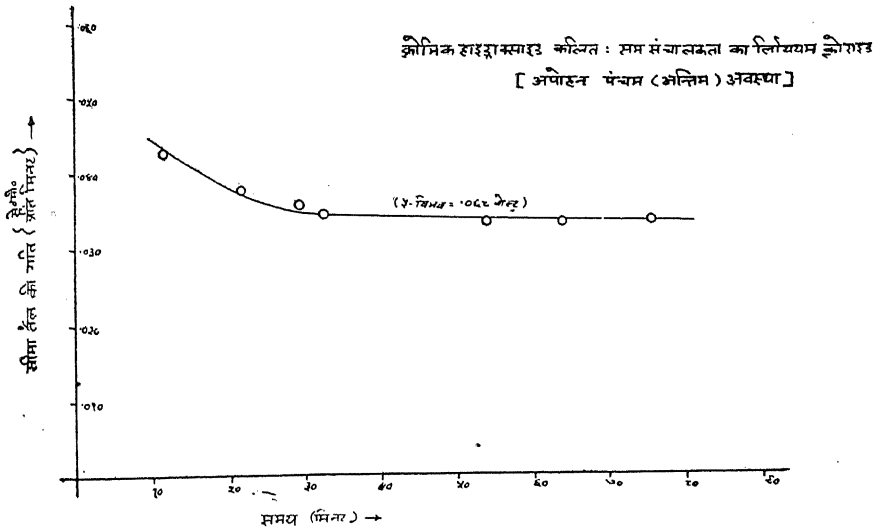
जहाँ पर कि U=संचरण, ϵ=पारविद्युत स्थिरांक, E=विभवान्तर, η=माध्यम की श्यानता
σ=आवेश घनत्व, ζ=विभव, d=द्विगुण-स्तर की मोटाई, e=इलेक्ट्रानीय आवेश
N=एवोगैड्रो संख्या, $\Sigma C Z^2$=आयनीय सान्द्रता

चित्र ५

अतः विद्युद् विच्छेद्यों की सामान्य सान्द्रता सीमाओं में क्रुइट तथा ओवरबीक के नवीन दृष्टिकोण के अनुसार σ के मान में उल्लेखनीय परिवर्तन नहीं होते, अतः

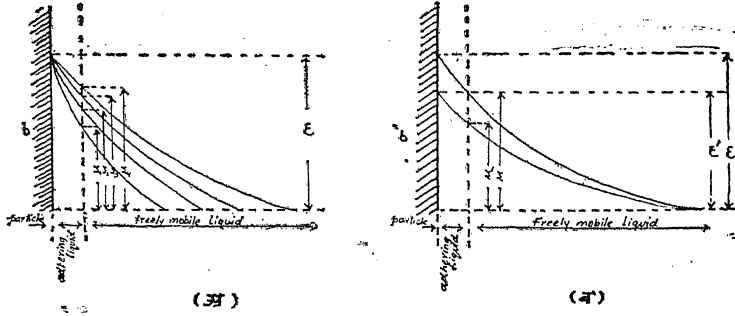
$$U \propto \frac{1}{\sqrt{\Sigma C Z^2}}$$

और यह सम्बन्ध चित्र २ के वक्र के **अ ब** के मध्यवर्ती भाग का प्रतिनिधित्व करता है किन्तु अवस्था **ब**

के पश्चात् आयनिक बल घटाने पर इसका कलिल कणों के धरातल के आवेश घनत्व σ से सन्तुलन भंग हो सकता है और तब यह अवस्था वक्र के ब—स भाग से निरूपित होगी जहाँ σ का घटाव अधिक प्रभावशाली होगा।

चित्र ६

६—विभव के परिवर्तन परिकल्पित चित्रों (८ अ तथा ८ ब) द्वारा सरलता पूर्वक दर्शाये जा सकते हैं।

चित्र ७

चित्र ८ अ द्वारा, चित्र २ में प्रदर्शित वक्र के **अ ब** भाग के लिये आयनिक बल की कमी के परिणामस्वरूप धूमिल आयनिक मण्डल की बढ़ती हुई मोटाई के कारण इस काल में अप्रत्यक्ष रूप में σ (अतः ϵ) को अपरिवर्तनीय रखते हुए ζ–विभव की वृद्धि दर्शित है।

चित्र ८ **ब** में चित्र २ द्वारा दर्शाए वक्र के **ब स** भाग के गर्भ में सम्भावित प्रक्रिया प्रदर्शित है। यहाँ धूमिल आयनिक मण्डल की मोटाई महत्तम होने के पश्चात् कणों का धरातलीय आवेश सघनता के भंग संतुलन की दशा में नवसंगठित आयन मंडलीय विभवों को चित्रित किया गया है जिसके परिणामस्वरूप ζ–विभव में न्यूनता का आना विदित होता है।

चित्र ८

यह भली भाँति स्पष्ट हो जाता है कि कलिल कणों की आवेषण गति माध्यम के आयनिक बल की एक विशेष अवस्था में उच्चतम मान पर पहुँचती है, न कि इसकी शून्यता की सैद्धांतिक अवस्था में। पेन तथा भट्टाचार्य की परिकल्पनाओं में भट्टाचार्य की परिकल्पना में अधिक वास्तविकता है, जिसके अनुसार माध्यम के आयनिक बल के एक ऐसे विशेष मान पर जो भट्टाचार्य समीकरण की चरम सांद्रता 'a' द्वारा निरूपित हो सकता है, कलिल का स्थायित्व तथा ζ–विभव अधिकतम होगा।

चित्र २ (**वक्र अ ब स**) ζ–विभव के लिए विद्युद् विच्छेद्यों की संगत सान्द्रता के समीकरण की चरम सान्द्रता 'a' के लिये किये गये प्रयोग अन्यत्र प्रकाशनाधीन हैं जो उपर्युक्त धारणाओं की पुष्टि करते हैं। अन्य कलिल कणों पर इस सम्बन्ध में प्रयोग किये जा रहे हैं।

निर्देश

१. क्रुइट। **कोला० त्साइट, १९१८, २२, ८१, ९३।**
२. फ्रेण्डलिश तथा रोना। *Sitzungsberes, Prenss: Akad. wiss.* १९२०, २०, ३९७।
३. पैविस। **त्साइट शि० फिजिक केमि०, १९१५, ८९, २१।**
४. एलिसाफौफ। **वही, १९१२, ७९, ३८५।**
५. पेन। **ट्रांजै० फैरैडे सोसा०, १९२८, २४, ४७२।**
६. डिबाई तथा हुकिल। **फिजिक जर्न०, १९२३, २४, १८५, ३०५।**
७. भट्टाचार्य तथा कुमार। **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०, १९५१, २८, १७९; १९५२, २८, ६३८; १९५२, २९, ६८७।**
८. टेसीलियस। **ट्रांजै० फैरैडे सोसा०, १९५७, ३३, ५२४।**

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
१९६३, ६, ३१-४१

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 31-41

फेरिक आयन द्वारा स्टैनस आयन के आक्सीकरण का गतिज अध्ययन एवं प्रक्रिया-भाग १

बालकृष्ण तथा बजरंग प्रसाद सिनहा

रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—मार्च १०, १९६३]

सारांश

प्रस्तुत शोध निबन्ध में हिम के गलनांक पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल तथा अन्य क्लोराइडों की उपस्थिति में जलीय माध्यम में फेरिक आयन और स्टैनस आयन के मध्य अभिक्रिया का विस्तारपूर्वक गतिज अध्ययन प्रस्तुत किया गया है। इस अभिक्रिया की निम्न विशेषताएँ हैं:—

(क) प्रचुर स्थायी द्वितीय वर्ग स्थिरांकों की प्राप्ति

(ख) अभिक्रिया वेग का क्लोराइड आयन सान्द्रता के वर्ग पर आश्रित होना

(ग) २·३०९ N से अधिक सान्द्रता के हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में अभिक्रिया-वर्ग का परिवर्तित हो जाना तथा

(घ) ऋणात्मक लवण प्रभाव

Abstract

Kinetics and mechanism of oxidation of stannous ion by ferric ion. Part I. *By* Bal Krishna and B. P. Sinha, Chemistry Department., Allahabad University, Allahabad.

The present paper deals with a detailed study of the kinetics of the reaction between ferric ion and stannous ion in aqueous media containing hydrochloric acid and other chlorides at the temperature of melting ice. The important features of this reaction are (a) occurrence of perfectly consistent second order constants, (b) the dependence of the reaction rate on the square of the concentration of chloride ions, (c) a change of the order of the reaction when the concentration of hydrochloric acid is increased beyond 2·309N and (d) the negative salt effect.

फेरिक आयन तथा स्टैनस आयन के मध्य अभिक्रिया का प्रथम अध्ययन नॉयेज़[1] ने किया जिसने इसे तृतीय वर्ग की अभिक्रिया बताई। गोरिन[2] ने इस अभिक्रिया का अध्ययन परक्लोरेट माध्यम में करते हुए यह निष्कर्ष निकाला कि प्रबल कूलाम्बीय प्रतिकर्षण के कारण प्रत्यक्षतः स्टैनस आयन तथा फेरिक आयन के मध्य कोई टक्कर नहीं होता और वेग को निर्धारित करने वाला चरण $Fe(OH)_2^{+}+Sn^{++}\rightarrow$होता है। वाइस[3] ने नॉयेज के परिणामों की पुनः विवेचना की और प्रस्तावित किया कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उच्चतर सान्द्रताओं पर यह अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की होती है और अम्ल की निम्नतर सान्द्रता पर तृतीय वर्ग की। किन्तु प्रस्तुत लेखकों के प्रयोगों के फलस्वरूप अभिक्रिया के वर्ग सम्बन्धी जो परिणाम प्राप्त हुए हैं वे इसके सर्वथा प्रतिकूल हैं।

प्रयोगात्मक

स्टैनस क्लोराइड (वैश्लेषिक कोटि, बी० डी० एच०) को अत्यन्त शुद्ध (वैश्लेषिक कोटि बी० डी० एच०) हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में घोला गया और फिर उबले हुए आसुत जल से इसका वाञ्छित आयतन बना लिया गया। फिर इसे हाइड्रोजन के वायुमण्डल के अन्तर्गत बोतल में रख लिया गया। इस विलयन का प्रमाणीकरण पोटैसियम आयोडेट के प्रामाणिक विलयन के द्वारा अनुमापन करके किया गया।

जी० आर० (मर्क) कोटि के फेरिक क्लोराइड को जल में विलयित किया गया जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की ज्ञात मात्रा डाली गई। फिर इस विलयन में लोह की वास्तविक मात्रा, Fe_2O_3 का भार निकाल कर, ज्ञात की गई।

टाइटैनस क्लोराइड का विलयन तैयार करने के लिये इसकी कुछ मात्रा को १०० मिली० सान्द्र हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में विलयित करके फिर उबले हुये आसुत जल से तनु करके इसको २ लीटर बना लिया गया। इस विलयन के प्रमाणीकरण के लिए अमोनियम थायोसायनेट सूचक का व्यवहार करते हुए फेरिक क्लोराइड के प्रामाणिक विलयन के साथ अनुमापन किया गया।

एक २०० मिली० के शंक्वाकार पलिघ में स्टैनस क्लोराइड की एक ज्ञात मात्रा (जिसमें हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा पोटैसियम क्लोराइड की मात्रा परिवर्तित हो सके) लेकर उसे एक घंटे तक हिम-अवगाह में रखा गया। इसी प्रकार एक पृथक् पलिघ में फेरिक क्लोराइड विलयन को भी उसी हिम अवगाह में एक घंटे तक रखा गया।

जब ये अभिकारक शून्य अंश (०° से०) तक शीतल हो चुके तो फेरिक क्लोराइड की वांच्छित मात्रा को चूस करके स्टैनस क्लोराइड वाले पलिघ में डाल दिया। जैसे ही फेरिक क्लोराइड की आधी मात्रा डल चुकी, उसी समय रोध-घड़ी चालू कर दी गई।

तब ज्ञात मध्यान्तर (विराम) के पश्चात् इस अभिक्रिया–मिश्रण में से २ या ५ मिली० अभिक्रिया-मिश्रण निकाल करके लगभग २० मिली० हिमशीतल जल में डाल दिया गया। इससे अभिक्रिया वेग अत्यन्त मन्द पड़ जाता है। तब जो अनभिकृत फेरिक क्लोराइड बचा उसे शीघ्रतापूर्वक सूक्ष्म-ब्यूरेट

में भरे हुये टाइटैनस क्लोराइड के प्रामाणिक विलयन द्वारा अनुमापित कर लिया गया। अभिक्रिया की प्रगति को मापने की यह विधि नॉयेज़ द्वारा प्रयुक्त विधि से कहीं अधिक अच्छी है।

सारणी १ में द्वितीय वर्ग स्थिरांकों को अनुमापनांक के रूप में परिगणित करके प्रस्तुत किया गया है। किन्तु चूँकि द्वितीय वर्ग स्थिरांक प्रयुक्त सान्द्रता-इकाई पर निर्भर करता है अतः वास्तविक अनुमापनांकों के परिगणन से प्राप्त स्थिरांकों को प्रामाणक रूप में परिणित कर लिया गया। इसके लिए अनुमापनांक स्थिराकों को V/S से गुणा किया जिसमें V=विभिन्न मध्यान्तरोंपर निकाले गए अभिक्रिया मिश्रण का आयतन है और S=टाइटैनस क्लोराइड की सान्द्रता (नार्मलता) जो निश्चित आयतन के फेरिक क्लोराइड को अनुमापित करने में प्रयुक्त होती है। इस प्रकार से प्राप्त प्रामाणिक स्थिरांक को Ks द्वारा प्रदर्शित किया गया है।

सारणी १

ताप ०° से०

$[FeCl_3]$ = ०·०५ N

$[SnCl_2]$ = ०·०५ N

$[HCl]$ = ०·४०५९ N

समय मिनट-सेकंड	प्रयुक्त ०·०१७६९ N $TiCl_3$ का आयतन	द्वितीय वर्ग स्थिरांक $\times$ १०³ $K_2=\frac{1}{t}\times\frac{x}{a(a-x)}$
००-००	४·९२ मिली०	—
४-३०	३·३४	२१·३७
१०-४५	२·२९	२१·७१
१५-०	१·९०	२१·५३
१९-४५	१·५४	२२·६३
२९-३०	१·२०	२१·६५
५०-३०	०·७८	२१·३६

मध्यमान = २१·७० × १०⁻³

$$K_s = K_2 \times \frac{२}{०\cdot०१७६९}$$

$$= २१.७० \times १०^{-३} \times \frac{२}{०\cdot०१७६९}$$

= २.४५३ लीटर ग्राम समतुल्य⁻¹ मिनट⁻¹

अभिक्रिया वर्ग:—सारणी १ के देखने से पता चलता हैं कि द्वितीय वर्ग स्थिरांक आदि से अन्त तक प्राय: स्थायी हैं। इस सारणी में प्रयुक्त अभिकारकों की सान्द्रता ०·०५ ग्रा० समतुल्य प्रति लीटर थी। यदि अभिक्रिया किसी अन्य निम्न सान्द्रता पर घटित हो तो हाइड्रोक्लोरिक अम्ल सान्द्रता को एक निश्चित सीमा से कम रखी जाय (जिसकी विवेचना आगे की जावेगी) तो भी अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की गतिकी का अनुसरण करेगी। उदाहरणार्थ, सारणी २ में प्रत्येक अभिकारक की सान्द्रता ०·००५ ग्राम-समतुल्य ली० है। इसमें भी द्वितीय वर्ग स्थिरांक आदि से अन्त तक स्थायी मान प्रदर्शित करता है।

यह ध्यान देने योग्य है कि सारणी २ में दिए गए स्थिरांक मान सारणी १ में दिये गये स्थिरांकों के मानों से कहीं अधिक बड़े हैं किन्तु ऐसा क्लोरीन आयन की उपस्थिति के ही कारण है जिसकी विवेचना आगे की जावेगी। इन दोनों सारणियों के द्वारा द्वितीय वर्ग स्थिरांकों की स्थिरता दिखाना ही हमारा अभीष्ट है। इस अभिक्रिया को अभिकारकों की कई सान्द्रताओं पर सम्पन्न किया गया और अधिकांश प्रेक्षणों से यही निष्कर्ष निकला कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की एक विशिष्ट सान्द्रता से नीचे स्टैनस आयन एवं फेरिक आयन के मध्य की अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की है।

सारणी २

ताप०° से०

$[FeCl_3]$ =०·००५ N

$[SnCl_2]$ =०·००५ N

$[HCl]$ =०.०५४५ N

$[NH_4Cl]$ =२·२५४५ N

समय (मिनट)	प्रयुक्त ०·००५८७६N $TiCl_3$ का आयतन	द्वितीय वर्ग स्थिरांक $K_2 \times$ १०³
०	२·८० मिली०	
५	१·३०	८२·४१
१०	०·८६	८०·५६
१५	०·६४	८०·१७
२५	०·४३	८०·९७

मध्यमान=८१·०२ × १०⁻³

$$Ks = ८१·०२ \times १०^{-३} \times \frac{५}{०·००५८७६} = ६८·९६ \text{ लीटर ग्राम समतुल्य}^{-१} \text{ मिनट}^{-१}$$

अभिक्रिया वेग पर हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में सान्द्रता-परिवर्तन का प्रभाव

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा अन्य किसी क्लोराइड के डालने से अभिक्रिया वेग में वृद्धि देखी जाती है। यह अभिवृद्धि हाइड्रोजन आयन की उपस्थिति के कारण अन्य क्लोराइडों की अपेक्षा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के साथ कुछ अधिक है। सर्वप्रथम हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति के कारण उत्पन्न संवेग का अध्ययन किया गया, फिर क्लोराइड आयन का सामान्य अध्ययन। दोनों ही दशाओं में अभिकारकों की सान्द्रता ०·०५ *N* थी।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की विभिन्न सान्द्रताएँ प्रयुक्त करने से जो जो द्वितीय वर्ग स्थिरांक प्राप्त हुए उन्हें सारणी ३ में दिया जा रहा है।

सारणी ३

ताप ०° से०

$[FeCl_3] =$ ०·०५ *N*

$[SnCl_2] =$ ०·०५ *N*

क्रमांक	HCl की प्रयुक्त सान्द्रता *N*	प्रामाणिक द्वितीय वर्ग स्थिरांक के मान लीटर ग्राम समतुल्य$^{-१}$ मिनट$^{-१}$
१	०·२५३७	०·७४७६
२	०·४०५९	२·४५३०
३	०·६३१४	४·१९४०
४	०·७५२४	६·८३२
५	१·००	१२·९८
६	१·५०	४३·४९

वाइस[३] ने यह संकेत किया है कि वेग की वृद्धि उपस्थित क्लोराइड आयनों की सान्द्रता के वर्ग के अनुलोमानुपाती होती है। उसने क्लोराइड आयन सान्द्रता की परिगणना करते समय HCl तथा $FeCl_3$ से उपलब्ध क्लोराइड आयनों को सम्मिलित किया। इसमें कोई सन्देह नहीं कि इस अभिक्रिया में क्लोराइड आयन उत्प्रेरक का कार्य करता है किन्तु यदि हम प्रामाणिक वेग स्थिरांक मान को क्लोराइड आयनों की पूर्ण सान्द्रता (HCl या $FeCl_3$ से प्राप्त) के वर्ग से भाग दें तो इस प्रकार से जो मान प्राप्त होता है वह HCl की सान्द्रता में परिवर्तन के साथ स्थायी नहीं होता। ऐसे मान सारणी ४ में प्रदर्शित हैं।

सारणी ४

HCl तथा $FeCl_3$ से प्राप्त क्लोराइड आयनों की सान्द्रता, *M*	$\frac{Ks}{[Cl^-]^2}$
०·४०३७	४·५८६
०·५५५९	७·९३८
०·७८१४	५·३६७
०·९०२४	८·३८५
१·१५	९·७५२
१·६५	१५·९७

सारणी ४ को देखने से यह पता चलता है कि $\frac{Ks}{[Cl^-]^2}$ मान स्थायी नहीं हैं। किन्तु यदि हम $FeCl_3$ से प्राप्त क्लोराइड आयनों पर विचार न करें तो $Ks/[Cl^-]^2$ के मान कुछ अधिक स्थायी प्रतीत होते हैं। ऐसे मान सारणी ५ में अंकित हैं जिसमें प्रथम स्तंभ में केवल HCl से प्राप्त क्लोराइड आयनों की सान्द्रता दी हुई है।

सारणी ५

HCl में क्लोराइड आयन सान्द्रता, *M*	$\frac{K_s}{[Cl^-]^2}$
०. २५३७	११.६१
०. ४०५६	१४.८८
०. ६३१४	१०.५२
०. ७५२४	१२.०७
१.००	१२.९०
१.५०	१९.३४

उपर्युक्त सारणी में दूसरे स्तम्भ में दिये गए मान अन्तिम मान, को छोडकर, बहुत कुछ स्थायी हैं। यद्यपि सारणी ५ में दिये हुये $Ks/[Cl^-]^2$ के मान सारणी ४ में दिये गए मानों से अधिक स्थायी प्रतीत होते हैं किन्तु फिर भी हम साधिकार यह नहीं कर सकते कि सारणी ५ के मान वैज्ञानिक दृष्टिकोण से

स्थायी हैं। जैसा कि बाद में बताया जावेगा, प्रेक्षित विचलन का कारण हाइड्रोजन आयनों की उपस्थिति है जो साथ-साथ अपना उत्प्रेरकीय प्रभाव डालते हैं। यदि हम हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के बजाय कोई अन्य क्लोराइड (माना कि पोटैसियम क्लोराइड) लें तो अभिक्रिया वेग क्लोराइड आयन सान्द्रता का अनुलोमानुपाती होगा।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के स्थान पर अन्य क्लोराइड प्रयुक्त करने पर क्लोराइड आयन सान्द्रता में परिवर्तन करने का प्रभाव

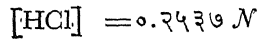
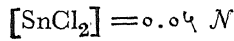
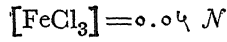
अभिक्रिया मिश्रण में पोटैसियम क्लोराइड की विभिन्न सान्द्रताओं पर प्राप्त प्रामाणिक द्वितीय वर्ग स्थिरांकों के मान सारणी ६ में प्रदर्शित हैं। चूँकि फेरिक क्लोराइड तथा स्टैनस क्लोराइड दोनों ही के विलयन हाइड्रोक्लोरिक अम्ल में बनते हैं अतः अम्ल की अल्प मात्रा सदैव ही अभिक्रिया-मिश्रण में विद्यमान रहती है।

सारणी ६

ताप ०°सें०

$[FeCl_3]$ = ०.०५ N

$[SnCl_2]$ = ०.०५ N

$[HCl]$ = ०.२५३७ N

KCl की सान्द्रता, M	प्रामाणिक द्वितीय वर्ग स्थिरांक (Ks)
०.०५	०.९३९
०.१०	१.२६१
०.२०	१.९२८
०.३०	२.९८२
०.४०	४.१५१
०.५०	५.७६६
०.८०	८.०४८
१.००	१३.६९
	२१.५४

यहाँ भी यदि हम बाहर से समाविष्ट क्लोराइड आयनों के अतिरिक्त फेरिक क्लोराइड से उपलब्ध होने वाले क्लोराइड आयनों को भी लें और क्लोराइड आयन की परिवर्तित सान्द्रताओं के लिए $\frac{Ks}{[Cl^-]^2}$ मान परि-

गणित करें तो इस प्रकार जो मान प्राप्त होते हैं उनमें स्थायित्व नहीं देखा जाता, जैसा कि सारणी ७ से स्पष्ट है:—

सारणी ७

KCl, $FeCl_3$ तथा HCl से उपलब्ध क्लोराइड आयनों की सान्द्रता, *M*	$\frac{Ks}{[Cl^-]^2}$
०·४५३७	४·५६१
०·५०३७	४·९६९
०·६०३७	५·२९०
०·७०३७	६·०२२
०·८०३७	६·४२५
०·९०३७	७·०६२
१·००३७	७·९८६
१·२०३७	९·४४५
१·४०३७	११·२८

यदि हम फेरिक क्लोराइड से प्राप्त होने वाले क्लोराइड आयनों पर विचार न करके पोटैसियम क्लोराइड तथा अभिकारकों में वर्तमान हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से प्राप्त होने वाले क्लोराइड आयनों पर ही विचार करें तो हम देखेंगे कि क्लोराइड की ०·८५३७ *M* सान्द्रता तक $Ks/[Cl^-]^2$ के मान स्थायी रहते हैं। ऐसे मान सारणी ८ में अंकित हैं।

सारणी ८

KCl तथा अल्प मात्रा में HCl से उपलब्ध क्लोराइड आयन की सान्द्रता, *M*	$Ks/[Cl^-]^2$
०·३०३७	१०·१८
०·३६३७	१०·१८
०·४५३७	९·३६
०·५५३७	९·७२९
०·६५३७	९·७१२
०·७५३७	१०·१५
०·८५३७	११·०४
१·०५३७	१२·३२
१·२५३७	१३·७०

यहाँ पर अन्तिम तीन मानों के अतिरिक्त $\frac{Ks}{[Cl^-]^2}$ के मान प्रायः स्थायी हैं जिससे यह सिद्ध होता है कि वेग का सम्वेग क्लोराइड आयन सान्द्रता के वर्ग के अनुलोमानुपाती है।

अब हम यह प्रश्न कर सकते हैं कि आखिर स्टैनस क्लोराइड तथा फेरिक क्लोराइड में से क्लोराइड आयनों के बहिष्कार करने से ही क्लोराइड आयन उत्प्रेरण के अच्छे मान क्यों प्राप्त होते हैं ? इसका कारण यह है कि स्टैनस क्लोराइड तथा फेरिक क्लोराइड दोनों को सहसंयोजक क्लोराइडों के रूप में माना जा सकता है जिनमें कुछ हद तक ही स्टैनस तथा क्लोराइड आयनों अथवा फेरिक आयन और क्लोराइड आयनों में विघटन होता है। यहाँ यह इंगित कर दिया जाय कि **वाइस** का यह अभिमत कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उच्चतर सान्द्रता की उपस्थिति में भी फेरिक क्लोराइड का पूर्ण विघटन होता है विल्कुल त्रुटि-पूर्ण है।

यदि यह सत्य मान लिया जाय कि क्लोराइड आयन सान्द्रता बहुत कुछ अभिकारकों पर निर्भर करती है तो उतनी ही मात्रा में किन्तु अभिकारकों की अन्य सान्द्रता के लिये हाइड्रोक्लोरिक अम्ल अथवा पोटैसियम क्लोराइड के साथ प्रामाणिक वेग स्थिरांक के मान को अभिकारकों की उच्चतर सान्द्रता पर अधिक होना चाहिये। किन्तु ऐसा नहीं होता, जैसा कि सारणी ९ से स्पष्ट है।

सारणी ९

ताप ०° से०

		प्रामाणिक वेग स्थिरांक लीटर ग्राम समतुल्य $^{-1}$ मिनट $^{-1}$
(अ)	$[FeCl_3]$ = ०·०५ N $[SnCl_2]$ = ०·०५ N $[HCl]$ = १·०० N	१२·९८
(आ)	$[FeCl_3]$ = ०·०८३३ N $[SnCl_2]$ = ०·०८३३ N $[HCl]$ = १·०० N	१३·०५

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उच्चतर सान्द्रता पर अभिक्रिया वर्ग में परिवर्तन

जब और उच्च सान्द्रता वाले हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अभिक्रिया का अध्ययन किया जाता है तो अभिक्रिया वर्ग दो से तीन हो जाता है। यह तभी होता है जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता २.३०९१ N पहुँच जाती है। अम्ल की इतनी उच्च सान्द्रता प्रयुक्त करने पर अभिक्रिया का वेग तीव्रता से बढ़ता है और इस अभिक्रिया का अध्ययन कर पाना कठिन हो जाता है। इस प्रकार से प्राप्त स्थिरांक-मानों में कुछ विचलन दृष्टिगोचर होता हैं किन्तु जब द्वितीय वर्ग स्थिरांकों एवं तृतीय वर्ग स्थिरांकों की तुलना की जाती है तो यह निश्चित प्रतीत होता है कि अभिक्रिया वर्ग दो न होकर तीन ही होगा।

किन्तु वर्ग में यह परिवर्तन तभी लक्षित होता है जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता बढ़ाकर २.३०९१ N कर दी जाती है। केवल क्लोराइड आयनों से यह सम्भव नहीं है। उदाहरणार्थ, यदि २.३०९१ N KCl की उपस्थिति में अभिक्रिया का अध्ययन किया जाय तो अभिक्रिया वर्ग में कोई परिवर्तन नहीं होता। २.३०९१N HCl की उपस्थिति में अभिकारकों की विभिन्न सान्द्रताओं से जो परिणाम प्राप्त हुए वे सारणी १० तथा ११ में दिए जा रहे हैं।

सारणी १०

ताप ०° से०

$[FeCl_3]$ = ०·०१२५ N

$[SnCl_2]$ = ०·०१२५ N

$[HCl]$ = २.३०९१ N

समय मिनट	०.०१५८१N $TiCl_3$ का प्रयुक्त आयतन	द्वितीय वर्ग स्थिरांक $K_2 \times १०^2$	तृतीय वर्ग स्थिरांक $K_3 \times १०^2$	$Ks_2 = K_2 \times \frac{५}{०·०५१८१}$ लीटर ग्राम समतुल्य $^{-१}$ मिनट $^{-१}$	$Ks_3 = K_3 \times \left(\frac{५}{०.१५८१}\right)^2$ लीटर ग्राम समतुल्य $^{-१}$ मिनट $^{-१}$
०	१·०४ मिली०				
५	०·३६ "	३६·३३	६७·९२	११४·९	६७९२०
१०	०·२६ "	२८·८५	६९·३४	९१·२०	६९३४०
१५	०·२१ "	२५·३४	७२·५२	८०·१३	७२५२०
२०	०·१८	२२·९७	७४·८७	७५·३९	७४८७०

सारणी ११

ताप ०° से०

$[FeCl_3]$ = ०·००५ N

$[SnCl_2]$ = ०·००५ N

$[HCl]$ = २·३०९१ N

समय मिनट	०·००५७९४ N $TiCl_3$ का प्रयुक्त आयतन	द्वितीय वर्ग स्थिरांक $K_2 \times १०^{३}$	तृतीय वर्ग स्थिरांक $K_3 \times १०^{३}$	Ks (द्वितीय वर्ग) $= K_2 \times \frac{५}{०·००५७९४}$	Ks तृतीय वर्ग $= K_3 \times \left(\frac{५}{०·००५७९५}\right)^2$
				लीटर ग्राम समतुल्य $^{-१}$ मिनट $^{-१}$	
०	२·७५ मिली०				
५	१·०३	१२१·४	८२·९४	१०४·७	६१७७०
१०	०·७५	९६·९६	८२·२८	८३·६६	६१२८८०
१५	०·६४	७९·९३	७६·९८	६९·००	५७३३०
२५	०·५३	६०·९४	६८·५७	५२·००	५७०६०

किन्तु यदि अमोनियम क्लोराइड अथवा पोटैसियम क्लोराइड की ही २·३०९N क्लोराइड सान्द्रता प्रयुक्त की जाय तो अभिक्रिया वर्ग दो ही रह जाता है। ऐसे मान सारणी १२ में दिये गए हैं जिसमें द्वितीय वर्ग तथा तृतीय वर्ग स्थिरांकों की तुलना है।

सारणी १२

ताप ०° से०

$[FeCl_3]$ = ०·००५ N

$[SnCl_2]$ = ०·००५ N

$[HCl]$ = ०·०५४५ N

$[KCl]$ = २·२५४५ N

समय मिनट	०·००५९१४ N $TiCl_3$ का आवश्यक आयतन	द्वितीय वर्ग स्थिरांक $K_2 \times$ १०³	तृतीय वर्ग स्थिरांक $K_3 \times$ १०³
०	२·५३ मिली०		
५·४१	१·११५	८७·५४	५५·४६
१०·४१	०·८१	८१·१२	६५·६६
१५	०·६२	८१·१८	८१·५१'
२५	०·४१	८१·७५	११५·८०

अन्तिम तीन का मध्यमान = ८१·३४ × १०⁻³

$$Ks = K_2 \times \frac{५}{०·००५९१४}$$

$$= ८१·३४ \times १०^{-३} \times \frac{५}{०·००५९१४}$$

$$= ६८·७७ \text{ लीटर ग्राम समतुल्य}^{-१} \text{ मिनट}^{-१}$$

यहाँ हम यह कह सकते हैं कि सारणी १० तथा सारणी ११ के स्थिरांकों को सिद्धान्ततः समान होना चाहिए किन्तु दोनों ही सारणियों में तृतीय स्थिरांक के मानों में थोड़ा-थोड़ा अन्तर है। इसका कारण यह है कि अभिकारकों की निम्न सान्द्रताओं पर क्लोराइड आयन सान्द्रता पर अभिकारकों का प्रभाव पड़ता है जिससे कि सारणी १० के मान सारणी ११ के मानों से उच्चतर हैं।

विद्युद्विश्लेष्य का प्रभाव

यदि अभिक्रिया मिश्रण में KNO_3, $Mg(NO_3)_2$ अथवा थोरियम नाइट्रेट के समान कोई असम्बद्ध विद्युद्विश्लेष्य डाला जाय तो अभिक्रिया वेग में थोड़ी कमी आती है। इसका तात्पर्य यह हुआ कि वेग को निश्चित करने वाली किया है धनात्मक एवं ऋणात्मक आयनों के मध्य अभिक्रिया। किन्तु आयनों की उच्च सान्द्रता की उपस्थिति के कारण वेग स्थिरांक के लघुगणक और आयनीय सान्द्रता के वर्गमूल के मध्य कोई सरल सम्बन्ध स्थापित नहीं किया जा सकता।

उपर्युक्त परिणामों की विशद विवेचना द्वितीय भाग में प्रस्तुत की गई है।

निर्देश

१. नॉयेज। **जर्न० फिजिकल केमि०**, १८९५, १६, ५७६।

२. गोरिन। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९३६, ५८, १७८७।

३. वाइस। **जर्न० केमि० सोसा०**, १९४४, ३०९।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
१९६३, ६, ४३–४८

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 43-48

फेरिक आयन द्वारा स्टैनस आयन के ऑक्सीकरण की गतिकी एवं प्रक्रिया, भाग २

बालकृष्ण तथा बजरंग प्रसाद सिनहा
रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—मार्च १, १९६३]

सारांश

प्रस्तुत शोध निबंध में फेरिक आयन द्वारा स्टैनस आयन के आक्सीकरण की प्रक्रिया की विवेचना की गई है। इसमें यह दिखलाया गया है कि वाइस द्वारा प्रस्तावित प्रक्रिया हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उच्चतर सान्द्रताओं पर तृतीय वर्ग स्थिरांकों की उपस्थिति को बताने में निरर्थक सिद्ध होती है। इसको हम $FeCl_3$ के द्विलक अर्थात् Fe_2Cl_6 की उपस्थिति के कारण विवेचित कर सकते हैं और तृतीय वर्ग का वेग समीकरण निम्न प्रकार लिखा जा सकता है :

$$\frac{-d\ C_{Fe^{+++}}}{dt} = k\ C^2_{FeCl_3} \times C^2_{Cl^-}$$

साथ ही, वाइस की प्रक्रिया को परिष्कृत करके द्वितीय वर्ग वेग स्थिरांक की विद्यमानता की विवेचना की गई है और वेग समीकरण को परिवर्द्धित योजना के अनुसार निम्न रूप से व्युत्पन्न किया गया है :—

$$\frac{-d\ C_{Fe^{+++}}}{dt} = k\ C_{Fe^{+++}} \times C_{SnCl_2} \times C^2_{Cl^-}$$

Abstract

Kinetics and mechanism of oxidation of stannous ion by ferric ion. Part II. *By* Bal Krishna and Bajrang Prasad Sinha, Physical Chemistry Laboratories, University of Allahabad, Allahabad.

In the present paper, the mechanism of oxidation of stannous ion by ferric ion has been discussed. It has been shown that mechanism suggested by Weiss fails to explain the occurrence of third order constants in higher hydrochloric acid concentration. It has been explained on the basis of existence of dimer of $FeCl_3$ i.e. Fe_2Cl_6. The rate equatoin for third order is given by equation $\frac{-dC_{Fe+++}}{dt} = RC^2_{FeCl_3} \times C_{SnCl_2} \times C^2_{Cl^-}$. Further Weiss's mechanism has been modified to explain the occurrence of second order rate constant and the rate equation derived on the basis of modified scheme is:

$$\frac{-dC_{Fe+++}}{dt} = RC_{Fe+++} \times C_{SnCl_2} \times C^2_{Cl^-}$$

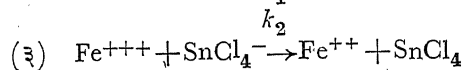
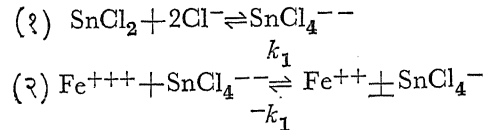
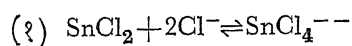
पिछले शोध-पत्र (भाग १) में हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में फेरिक आयन द्वारा स्टैनस आयन के आक्सीकरण का गतिज अध्ययन प्रस्तुत किया गया था। इसमें यह दिखाया गया है कि यद्यपि अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की गतिकी का अनुसरण करती है किन्तु अम्ल की सान्द्रता को एक निश्चित मान से ऊपर बढ़ा देने पर वह तृतीय वर्ग की अभिक्रिया में परिणत हो जाती है और अभिक्रिया वेग क्लोराइड आयनों की सान्द्रता के वेग पर निर्भर करता है। इस अभिक्रिया की प्रक्रिया की विस्तृत विवेचना नीचे प्रस्तुत की जा रही है ।

वाइस[1] तथा गोरिन[2] द्वारा प्रस्तुत प्रक्रियायें:

वाइस ने स्टैनस क्लोराइड तथा फेरिक क्लोराइड के मध्य होने वाली अभिक्रिया की विवेचना के लिये निम्न योजना प्रस्तुत की है:

$$(१)\quad SnCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4^{--}$$

$$(२)\quad Fe^{+++} + SnCl_4^{--} \underset{-k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe^{++} + SnCl_4^{-}$$

$$(३)\quad Fe^{+++} + SnCl_4^{-} \xrightarrow{k_2} Fe^{++} + SnCl_4$$

इनमें से प्रथम प्रकम एक तीव्र साम्यावस्था का है। स्थायी दशा में अभिक्रिया का वेग (२) तथा (३) से व्युत्पन्न किया जा सकता है:

$$\frac{-d\,[Fe^{+++}]}{dt} = \frac{-2d\,[sn^{--}]}{dt}$$

$$= k_1[Fe^{+++}][SnCl_4^{--}] \times \left\{\frac{k_2[Fe^{+++}]}{k_{-1}[Fe^{++}] + k_2[Fe^{+++}]}\right\} \quad \ldots(I)$$

वाइस के अनुसार उदासीन या मध्यम अम्लीय विलयन में फेरिक लवण का कुछ ही अंश Fe^{++} के रूप में विद्यमान होगा क्योंकि आंशिक जलविश्लेषण ही सम्भव है। अतः यह कल्पना की जा सकती है कि

$$k_{-1}[Fe^{++}] \gg k_2[Fe^{+++}] \quad \ldots(II)$$

यह प्रारम्भिक दशाओं अर्थात् जब तक Fe^{++} काफी उच्च मान को नहीं प्राप्त कर लेता—के लिये अपवाद स्वरूप है। इस दशा के लिये समीकरण (I) को निम्न प्रकार लिखा जा सकता है:

$$\frac{-d[Fe^{+++}]}{dt} = \frac{k_2\,k_1\,[Fe^{+++}]^2\,[SnCl_4^{--}]}{k_{-1}[Fe^{++}]} \quad \ldots(III)$$

इस सीमित क्षेत्र में वाइस के अनुसार अभिक्रिया तृतीय वर्ग की होगी, यद्यपि यह अब भी फेरस आयन की सान्द्रता पर निर्भर है। इसके विपरीत, HCl की उपस्थिति में फेरिक लवण का जलविश्लेषण

अवरुद्ध हो जाने के कारण अधिकाधिक फेरिक आयन उपलब्ध होंगे और समीकरण (I) निम्नांकित रूप में लिखा जा सकता है :

$$\frac{-d\,[Fe^{+++}]}{dt} = k_1\ [Fe^{+++}][SnCl_4^{-}] \qquad \ldots (IV)$$

जिससे द्वितीय वर्ग की गतिकी प्रत्यक्ष होती है ।

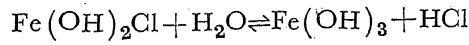
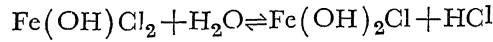
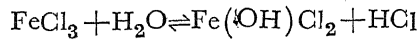
अतः वाइस ने जो योजना सूत्रबद्ध की उसके अनुसार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता बढ़ने से अभिक्रिया का वर्ग ३ से २ में परिवर्तित हो जाता है । किन्तु यह हमारे द्वारा प्राप्त प्रायोगिक आँकड़ों से सर्वथा विपरीत है। हमने यह देखा कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की २·३०९N सान्द्रता पर अभिक्रिया वर्ग दो से बदलकर तीन हो जाता है अर्थात् हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की निम्न सान्द्रताओं पर अभिक्रिया वर्ग दो रहता है और इससे उच्चतर सान्द्रताओं पर दो से बदलकर तीन हो जाता है । फलतः वाइस द्वारा प्रस्तुत प्रक्रिया पूर्णतः सत्य नहीं उतरती ।

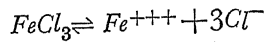
वाइस द्वारा प्रस्तुत प्रक्रिया का महत्वपूर्ण अंग यह है कि इसके द्वारा क्लोराइड आयन उत्प्रेरण की उपस्थिति की सही-सही पूर्व-जानकारी प्राप्त हो जाती है । हम यह देखते हैं कि क्लोराइड आयन की सान्द्रता की विस्तृत सीमा में अभिक्रिया वेग की वृद्धि क्लोराइड आयनों की सान्द्रता के वर्ग के अनुलोमानुपाती होती है ।

किन्तु वाइस की यह कल्पना कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में फेरिक क्लोराइड फेरिक तथा क्लोराइड आयनों में विघटित हो जाता है, त्रुटिपूर्ण है । तथ्य तो यह है कि विलयन में दो आवेश से अधिक के धनात्मक धातु आयन अत्यल्प मात्रा के अतिरिक्त वर्तमान ही नहीं रह सकते ।[3] हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अनुपस्थिति में फेरिक क्लोराइड निम्न प्रकार जलविश्लेषित होगा :

$$FeCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

$$Fe(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2Cl + HCl$$

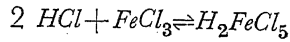
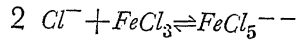
$$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + HCl$$

जलविश्लेषण की क्रिया किस अवस्था तक अग्रसर होगी, यह अम्ल की पाई जाने वाली मात्रा पर निर्भर करेगी । हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अत्यधिकता में यह लवण अविघटित अणुओं के रूप में अर्थात् $FeCl_3$ रूप में या सहसंयोजक यौगिक के रूप में रहा आवेगा । किन्तु इससे हमारा यह तात्पर्य नहीं है कि फेरिक क्लोराइड निम्न रूप में बिल्कुल ही विघटित नहीं होगा :

$$FeCl_3 \rightleftharpoons Fe^{+++} + 3Cl^{-}$$

किन्तु उपर्युक्त विघटन कुछ हद तक ही होता है और NaCl, KCl इत्यादि की तुलना में नगण्य होगा । फिर भी इसका अर्थ यह नहीं निकलता कि इसी रूप में फेरिक आयन अभिक्रिया नहीं करेगा क्योंकि फेरिक आयनों तथा क्लोराइड आयनों के रूप में फेरिक क्लोराइड का विघटन अत्यन्त तीव्र होगा (यद्यपि सीमित

होगा) और किसी भी समय फेरिक आयन की सान्द्रता लिए गये फेरिक क्लोराइड की सान्द्रता के अनुलोमानुपाती होगी। हम केवल यही बल देना चाहते हैं कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के आधिक्य में उपलब्ध होने वाले फेरिक आयनों की मात्रा अत्यल्प होगी। ऐलकोहल तथा बेंज़ीन में फेरिक क्लोराइड विलयन का रंग चटक पीला होता है और इन विलायकों में फेरिक क्लोराइड का अणु भार अविघटित $FeCl_3$ के संगत होता है। हाइड्रोक्लोरिक के आधिक्य में इसके जलीय विलयन का भी रंग चटक पीला होता है जिससे यह सिद्ध होता है कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में भी फेरिक क्लोराइड अपने अविघटित रूप अर्थात् $FeCl_3$ रूप में रहता है। यही नहीं, हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के अत्यन्त सान्द्र विलयनों में क्लोराइड निम्न योजना के अनुसार हाइड्रोक्लोरिक अम्ल से संयोग करेगा :

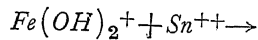
$$2\ HCl + FeCl_3 \rightleftharpoons H_2FeCl_5$$

अथवा

$$2\ Cl^- + FeCl_3 \rightleftharpoons FeCl_5^{--}$$

इस योजना की प्रामाणिकता इस बात से सिद्ध होती है कि H_2FeCl_5 अम्ल के लवणों को मणिभीय रूप में प्राप्त किया जा चुका है।[४] किन्तु फिर भी इतने ही कारण से कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अधिकता में फेरिक क्लोराइड के अणु अविघटित रूप में विद्यमान रहते हैं, वाइस द्वारा प्रस्तुत प्रक्रिया बेकार नहीं हो जाती। इतने पर भी काफी मात्रा में फेरिक आयन उपलब्ध होंगे और जैसे ही वे $SnCl_4$ से अभिक्रिया करेंगे वैसे ही और फेरिक क्लोराइड तुरन्त ही विघटित होगा जिससे कि सदैव ही Fe^{+++} आयन पर्याप्त संख्या में विद्यमान होंगे।

वाइस की प्रक्रिया को हम अपने प्रयोगों के बल पर ही सर्वथा अयोग्य सिद्ध करते हैं। उसके अनुसार उदासीन सीमा अथवा अत्यन्त कम अम्लीय सीमा के अन्तर्गत ही अभिक्रिया को तृतीय वर्ग की होना चाहिए जब कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की अधिकता में इसे द्वितीय वर्ग की गतिकी के अनुसार अग्रसर होना चाहिए। किन्तु हमारे प्रयोगों से यह दर्शित होता है कि हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की निम्न सान्द्रताओं पर (लगभग ०.२५ से २·३N तक) अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की होगी और इससे उच्चतर सान्द्रता पर (अर्थात् २.३०९N से ऊपर) अभिक्रिया तृतीय वर्ग की होगी।

गोरिन ने स्टैनस तथा फेरिक आयनों के मध्य अभिक्रिया का अध्ययन परक्लोरिक अम्ल विलयन में सम्पन्न किया। उसके अनुसार वेग निर्धारण करने वाला पद निम्न है :

$$Fe(OH)_2^{+} + Sn^{++} \rightarrow$$

किन्तु वस्तविक गतिज अध्ययन दुरूह बन जाता है क्योंकि $H_2O + Fe(OH)^{++} \rightleftharpoons Fe(OH)_2^{+} + H^{+}$ इस जलविश्लेषण साम्यावस्था में जो अभिक्रियाएँ घटित होती हैं वे वेग निर्धारक पद की तुलना में काफी तीव्र नहीं होतीं। इससे तो यही अर्थ निकलता है कि हाइड्रोजन आयन का प्रभाव अनुत्प्रेरकीय है।

ऐसा प्रतीत होता है कि परक्लोरेट माध्यम के लिए गोरिन द्वारा प्रस्तावित प्रक्रिया सर्वथा तार्किक है। यह अभिक्रिया दो धनावेशित आयनों के मध्य होती है और इनका अभिक्रिया वेग अत्यन्त अल्प होता है

(विशिष्ट वेग स्थिरांक ७०° से० पर = ०·००६६ तथा ५५° से० पर ०·००६२९ है। अर्थात् ताप में ५° ह्रास होने से वेग में गुणज के अनुसार कमी होती है। यदि वेग ह्रास की यह दर स्थायी हो तो—५° से० पर यह स्थिरांक = $\frac{०·००२६ \times ६}{०}\left(\frac{०·००२६६}{०·०६६}\right)^{४}$ = २०१८ × १०$^{-१५}$ र जो हमारे द्वारा प्राप्त ०° से ० के स्थिरांक–मान से १०^{१२} गुना कम है।

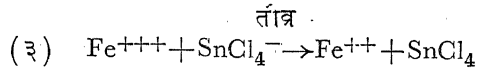
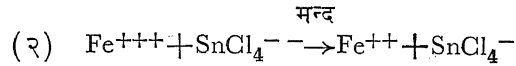
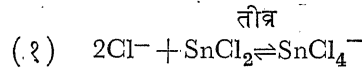
(०·२५३७N HCl में द्वितीय वर्ग स्थिरांक का मान १·२६१ लीटर ग्राम समतुल्य$^{-१}$ मिनट$^{-१}$ है फलतः परक्लोरेट विलयन एवं अधिक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल माध्यमों में जो प्रक्रिया कार्य करती है वह मूलतः भिन्न होनी चाहिए। अतः जिन अवस्थाओं में हमने अपने प्रयोग किए हैं उनके अन्तर्गत गोरिन द्वारा प्रस्तुत कोई भी पद लागू नहीं होता।

हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उपस्थिति में स्टैनस आयन एवं फेरिक आयन के मध्य अभिक्रिया वर्ग की विवेचना के हेतु हम निम्न प्रक्रियायें प्रस्तावित कर रहे हैं :—

(अ) **द्वितीय वर्ग गतिकी** : जिस क्षेत्र तक हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता उच्च नहीं है (अर्थात् ०·२५N से लेकर २·३N तक), उसमें यह अभिक्रिया द्वितीय वर्ग की है। निम्न योजना के द्वारा द्वितीय वर्ग की गतिकी-विवेचना की जा सकती है :

$$(१)\quad 2Cl^- + SnCl_2 \overset{\text{तीव्र}}{\rightleftharpoons} SnCl_4^{--}$$

$$(२)\quad Fe^{+++} + SnCl_4^{--} \xrightarrow{\text{मन्द}} Fe^{++} + SnCl_4^-$$

$$(३)\quad Fe^{+++} + SnCl_4^- \xrightarrow{\text{तीव्र}} Fe^{++} + SnCl_4$$

उपर्युक्त के लिये वेग स्थिरांक का समीकरण निम्न होगा

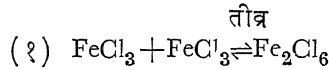
$$\frac{-dC_{Fe^{+++}}}{dt} = KC_{Fe^{+++}} \times C_{SnCl_2} \times C^2_{Cl^-} \quad (II)$$

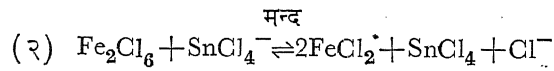
उपर्युक्त योजना के द्वारा हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की निम्न सान्द्रताओं पर स्थायी एवं शतत द्वितीय वर्ग स्थिरांकों की प्राप्ति, लवण-प्रभाव एवं क्लोराइड आयन उत्प्रेरण—ये सभी भली भाँति विवेचित हो जाते हैं। इस प्रक्रिया में एवं वाइस अथवा बालकृष्ण[५] द्वारा प्रस्तुत प्रक्रियाओं में प्रचुर उभयनिष्ठता है। जो मूलभूत अन्तर है वह केवल द्वितीय चरण के सूत्रीकरण में व्याप्त है। वाइस द्वारा प्रस्तुत प्रक्रिया में द्वितीय चरण (पद) उत्क्रमणीय है। उसने इसलिये ऐसा किया है कि नॉयेज़ के आँकड़ों के आधार पर द्वितीय वर्ग स्थिरांक तथा तृतीय वर्ग स्थिरांक दोनों ही विवेचित हो सकें और इसकी पुष्टि में वाइस का कहना है कि यदि फेरस लवण मिला दिये जायँ तो तृतीय वर्ग स्थिरांकों में काफी सुधार हो जाता है। हमारे ये निष्कर्ष अपने परिणामों पर आधारित हैं। चूँकि फेरस लवण के डालने से वेग कुछ-कुछ

मन्द पड़ जाता है (सम्भवतः लवण-प्रभाव के कारण) और तृतीय वर्ग स्थिरांक के परिवर्तन की दर (नॉयेज के आँकड़ों में) कम प्रत्यक्ष होती है अतः तृतीय वर्ग स्थिरांक के मान "परिवर्द्धित" प्रतीत होते हैं। तथ्य तो यह है कि जब हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की सान्द्रता २·३ N हो जाती हैं या इससे अधिक बढ़ जाती है तभी यह अभिक्रिया तृतीय वर्ग की होती है। हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की उच्च सान्द्रताओं पर प्रक्रिया के परिवर्तित हो जाने के कारण ही तृतीय वर्ग स्थिरांक प्राप्त होते हैं।

इसकी विवेचना निम्न प्रकार है :

(आ) तृतीय वर्ग गतिकी : यह हम पहले ही कह चुके हैं कि हाइड्रोक्लोरिक की उच्च सान्द्रता में फेरिक क्लोराइड मुख्यतः अविघटित दशा में, अर्थात् $FeCl_3$ रूप में रहता है। यह असम्भव नहीं प्रतीत होता कि द्विआणविक टक्कर के कारण निम्न प्रकार का सन्तुलन स्थापित हो जाय :

$$(१)\quad FeCl_3 + FeCl_3 \xrightleftharpoons{\text{तीव्र}} Fe_2Cl_6$$

इस प्रकार की संतुलितावस्था (स्थायी ही सही) सम्भाव्य है क्योंकि वाह्य-दशा में फेरिक क्लोराइड Fe_2Cl_6 अणुओं के रूप में ही विद्यमान रहता है (जो $FeCl_3$ अणुओं के साथ साम्यावस्था में होते हैं)। इसके पश्चात् की दशा में Fe_2Cl_6 प्रत्यक्षतः अभिक्रिया करता है :

$$(२)\quad Fe_2Cl_6 + SnCl_4^{-} \xrightleftharpoons{\text{मन्द}} 2FeCl_2^{\cdot} + SnCl_4 + Cl^{-}$$

स्पष्ट है कि इस अभिक्रिया का वेग निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जावेगा

$$\frac{-dC_{Fe^{+++}}}{dt} = kC^2_{FeCl_3} \times C_{SnCl_2} \times C^2_{Cl^-} \ldots (VI)$$

जिससे तृतीय वर्ग की अभिक्रिया की विवेचना हो जाती है (क्लोराइड आयन की सान्द्रता स्थिर रहती है)। इस क्षेत्र के लिए न तो लवण प्रभाव का अध्ययन किया गया और न हाइड्रोक्लोरिक अम्ल की इतनी उच्च सान्द्रता के होते हुए इस प्रक्रिया की विवेचना में कोई महत्वपूर्ण कारक ही सिद्ध होता है।

इसमें कोई सन्देह नहीं कि यह दूसरा चरण वाइस के अनैच्छिक एकसंयोजी आक्सीकरण सिद्धांत के विरुद्ध है किन्तु यह स्पष्ट बता दिया जाय कि ऐसा सिद्धान्त न तो तार्किक है और न ऐसे सिद्धान्त के पर्याप्त प्रमाण ही प्राप्त हैं।[६]

निर्देश

१. वाइस। **जर्न० केमि० सोसा०**, १९४४, ३०९।

२. गोरिन। **जर्न० केमि० सोसा०**, १९३६, ५८, १७८७।

३. एमेलियस तथा ऐंडरसन। *Modern Aspects of Inorganic Chemistry*, १९३८, पृ० १५।

४. पार्टिंगटन। *General and Inorganic Chemistry*, १९५४, पृ० ८५५।

५. बाल कृष्ण तथा बजरंग प्रसाद सिनहा। **त्साइशि० फुर फिजिकै० केमी०**, १९६०, २१३, १७७–१८२।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
१९६३, ६, ४९–५३

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 49-53

थोरियम के जटिलमापीय निश्चयन में अभिसूचक के रूप में १ (O-आर्सेनो फीनिल ऐज़ो) २ नैपथॉल, ३:६ डाइसलफोनेट (थोरॉन) का व्यवहार

सत्येन्द्र पी० संगल

रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त-अप्रैल २१, १९६३]

सारांश

ई० डी० टी० ए० (EDTA) द्वारा थोरियम के जटिलमापीय निश्चयन करते समय १(o-आर्सेनो-फीनिल ऐज़ो) २-नैपथॉल ३:६ डाइसलफोनेट (थोरॉन) को कीलेटोक्रोम सूचक के रूप में व्यवहृत किया गया। इस सूचक के ०·५% विलयन के दो बिन्दु डालने पर अनुमापन में स्पष्ट अन्तिम बिन्दु (end point) प्राप्त होता है। २·५ से ३·० पी-एच मान तक ०.००५M विलयनों के अनुमापन ०° से लेकर १००° से० तक किसी भी ताप पर सम्भव हैं। यह देखा गया कि अनेक बाह्य आयन इस अनुमापन में हस्तक्षेप करते हैं किन्तु यह भी देखा गया कि सोडियम, पौटैसियम, लिथियम, रजत, मैगनीशियम, कैलसियम, स्ट्रांशियम, बैरियम, ज़िंक, कैडमियम, पारद, सीस, मैंगनीज तथा अमोनियम आयन कोई वाधा नहीं उत्पन्न करते।

Abstract

1 (o-arsenophenyl azo) 2 naphthol 3:6 disulphonate (thoron) as an indicator for the complexometric determination of thorium. *By* Satendra P. Sangal, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

1 (o-arsenophenyl azo) 2 naphthol 3:6 disulphonate (thoron) has been used as a chelatochrome indicator in the complexometric determination of thorium (IV) against EDTA. Two drops of 0·5% solution of indicator give a sharp end point. Titrations are possible upto dilution 0·005 M solutions a pH range of 2·5. to 3·0 and at all temperatures ranging between 0° and 100°. The interference due to a large number of foreign ions has, been observed and it is seen that sodium, potassium, lithium, silver, magnesium, calcium, barium, zinc, cadmium, mercury, lead manganese and ammonium do not interfere.

थोरियम-ई० डी० टी० ए० (EDTA) के अनुमापनों के लिये नवीन कीलेटोक्रोम सूचकों की खोज के सम्बन्ध में सल्फो डाइक्लोरो हाइड्रॉक्सि डाइमेथिल फुक्शन डाइकार्बोक्सिलिक अम्ल (क्रोम ऐजुरॉल)[१], P-नाइट्रोबेंज़ीन ऐजोक्रोमोट्रॉपिक अम्ल (क्रोमोट्रॉप २ बी)[२], डाइमेथिल ऐमिनोफीनाक्सैजोन कार्बोक्सिलिक अम्ल (गैलोसायनीन)[३], अमोनियम परपुरेट (मूरेक्साइड),[४] तथा १:४ डाइहाइड्रॉक्सि ऐंथ्राक्विनोन ३-सल-फोनिक अम्ल (क्विनिजैरीन सलफोनिक अम्ल)[५] को सूचकों की भाँति प्रयुक्त करने की विधि का वर्णन किया जा चुका है। १ (O-आर्सेनोफीनिल ऐज़ो) २-नैपथॉल-३:६-डाइसलफोनेट (थोरॉन) एक महत्व-पूर्ण ज्ञात रंगमापीय अभिकर्मक है जिसका व्यवहार थोरियम के लिए किया जाता है।[६] प्रस्तुत निबन्ध में इसी अभिकर्मक को थोरियम-ई० डी० टी० ए० अनुमापनों में धातु-सूचक के रूप में व्यवहृत करते हुए प्राप्त परिणाम प्रस्तुत किये गये हैं।

प्रयोगात्मक

थोरियम क्लोराइड (बी० डी० एच० वैश्लेषिक कोटि) का विलयन बनाकर रख लिया गया और मात्रात्मक रीति से उसमें थोरियम का निश्चयन किया गया। अब इसी विलयन के तनूकरण द्वारा अभीष्ट तनु विलयन तैयार कर लिये गये।

अब थोरियम-ई०डी०टी०ए० अनुमापन के लिये १(O-आर्सेनो फेनाइल ऐजो) २-नैपथॉल ३:६ डाइसलफोनेट (थोरॉन) नामक सूचक का ०.५% जलीय विलयन तैयार कर लिया गया।

अन्य सभी लवणों के विलयनों को विशुद्ध कोटि के लवणों को घोल कर तैयार किया गया।

डाइसोडियम एथिलीन डाइऐमीन टेट्राऐसीटिक अम्ल का ०.१M विलयन दुबारा आसवित एवं कार्बन डाइआक्साइड मुक्त जल में तैयार किया गया और इसकी सान्द्रता की पुष्टि प्रामाणिक कैलसियम क्लोराइड विलयन मे कर ली गई।

परिणाम एवं विवेचना

सूचक की सान्द्रता

थोरियम के साथ थोरॉन एक लाल रंग का कीलेट बनाता है जिसका संघटन १:२ (धातु : कीलेटी-कारक) होता है और, λ-महत्तम ५१५ mu होता है। यदि ई० डी० टी०ए० द्वारा (जो ब्यूरेट में भरा रहता है) हम थोरियम का अनुमापन करें तो अन्तिम विन्दु पर सूचक लाल से पीले रंग में परिवर्तित होता है अथवा यदि यही अनुमापन विपरीत ढंग से किया जाय तो पीले से लाल रंग में बदलता है। ये दोनों ही परि-वर्तन अत्यन्त तीव्र हैं। अन्तिम बिन्दु पर सूचक की सान्द्रता के प्रभाव का पता लगाने के लिये सूचक की विभिन्न सान्द्रताएँ प्रयुक्त की गईं। यह देखा गया कि ०·५% सूचक विलयन के दो बिन्दु से सन्तोषजनक परिणाम प्राप्त होते हैं।

तनुता का प्रभाव

थोरियम क्लोराइड तथा ई०डी०टी०ए० की विभिन्न सान्द्रता में युक्त करके भी सूचक की जाँच की गई। यह देखा गया कि यदि ०·००२ M से और अधिक तनु अभिकारक प्रयुक्त किये जायँ तो अन्तिम बिन्दु स्पष्ट नहीं दिखता।

ताप का प्रभाव

जब अनुमानों को विभिन्न तापों पर किया गया तो अनुमापन मान पर ताप का प्रभाव नगण्य प्रतीत हुआ।

अनुमापनों पर पी-एच का प्रभाव

अनुमापन पर पी-एच परिवर्तित करने के प्रभाव का जो अध्ययन किया गया उससे यह पता चला कि ये अनुमापन २·५ से ३·० पी-एच मान तक सम्भव हैं जैसा कि सारणी १ से विदित होता है

सारणी १

थोरियम–ई० डी० टी० ए० अनुमापन पर पी-एच का प्रभाव

प्रयुक्त थोरियम २३·२१ मिग्रा०

२३·२१ मिग्रा० के समतुल्य ०·०१M ई० डी० टी० ए० विलयन

का आयतन = १० मिली०

पी-एच	प्रयुक्त ०.०१M ई० डी० टी० ए० मिली०	अन्तर मिग्रा०
१·५	८·००	४.६५
२·०	९·८२	०·४२
२·५	१०·००	×
२·८	१०·००	×
३·०	१०·००	×
३·५	९·८०	०.४७
४·०	गँदलापन प्रकट होता है	—

संस्तुत विधि

एक बीकर में थोरियम क्लोराइड की मापित मात्रा ले ली जाती है और इसका पी-एच २·८ पर स्थिर करके (समंजित करके) ०.५% सूचक के दो बिन्दु डाल दिये जाते हैं। तब ब्यूरेट से ई० डी० टी० ए० प्रवाहित करते हुये बीकर को हिला-हिला कर अनुमापन किया जाता है जब तक कि विलयन का रंग लाल से पीला नहीं हो जाता। तब थोरियम की मात्रा का परिगणन निम्न प्रकार से किया जाता है :—

थोरियम (ग्रामों में) = ०·२३२१ × V × M जहाँ पर V = आयतन तथा M = ग्रामाणुकता

और सुस्पष्ट अन्तिम बिन्दु प्राप्त करने के लिये ई० डी० टी० ए० की अधिक मात्रा डालकर इस अधिक मात्रा का प्रामाणिक थोरियम क्लोराइड विलयन से तब तक पश्च-अनुमापन किया गया जब तक कि सूचक का रंग पीले से लाल में नहीं परिवर्तित हो गया। फिर निम्न समीकरण द्वारा प्रारम्भिक विलयन में थोरियम की मात्रा ज्ञात की जा सकती है :

ज्ञात की गई थोरियम की मात्रा (ग्राम) = पूर्ण मात्रा—०·२३२१ $\times V' \times M'$ जहाँ पर V' तथा M' प्रामाणिक थोरियम क्लोराइड के आयतन एवं ग्रामाणुकता के द्योतक हैं।

कुछ सामान्य परिणाम

इस अध्ययन के सिलसिले में कतिपय विशिष्ट प्रतिफल प्राप्त हुये जिन्हें सारणी २ में अंकित किया जा रहा है :

सारणी २

थोरॉन सूचक की उपस्थिति में ई० डी० टी० ए० द्वारा थोरियम क्लोराइड का अनुमापन

थोरियम की व्यवहृत मात्रा (मिग्रा०)	०·०१ M ई०डी० टी० ए० का आवश्यक आयतन (मिली०)	अन्तिम बिन्दु के बाद मिश्रित ई० डी०टी० ए० का आयतन (मिली०)	०·०१ $M ThCl_4$ की आवश्यक मात्रा (मिली०)	ज्ञात थोरियम (मिग्रा०)	अन्तर (मिग्रा०)
११·६०	५·०२	५·००	५·०२	११·६४७	+०·०४७
२३·२१	१०·००	७·००	७·०२	२३·२१	—
३४·८१	१५·००	१०·००	९·९८	३४·८१	—
१७·४०	७·४८	२·५००	२·५२	१७·३६७	−०·०४७
५·८०	२·५२	२·५०	२·५०	५·८४७	+०·०४७
४६·४२	२०·००	२०·००	२०·२०	४६·४२	—

बाह्य आयनों द्वारा हस्तक्षेप

थोरियम के जटिलमापीय निश्चयन में कतिपय बाह्य आयन हस्तक्षेप करते हैं क्योंकि उनमें से अनेक या तो धातु-सूचक के साथ रंगीन या अविलेय जटिल निर्मित कर लेते हैं अथवा ई०डी०टी०ए० के साथ अधिक स्थायी जटिल बन जाते हैं। फलतः अनेक बाह्य आयनों के प्रभाव का अध्ययन किया गया। यह ज्ञात हुआ कि सोडियम, पोटैसियम, लिथियम, रजत, मैगनीशियम, कैलसियम, स्ट्रांशियम, बैरियम, यशद, कैडमियम, सीस (II), मैंगनीज (II) तथा अमोनियम आयन किसी प्रकार का हस्तक्षेप नहीं

करते किन्तु एसीटेट, टार्टरेट, फ्लोराइड, सिट्रेट, ताम्र (II), बेरिलियम, ऐल्यूमिनियम (I), वंग (IV), वैनैडेट (V) आर्सेनिक (III), ऐंटीमनी (III), टाइटैनियम (IV), जिर्कोनियम (IV), बिसमथ (III), क्रोमियम (VI), टंगस्टन (VI), यूरैनिल (II) तथा सीरियम (IV) आयन हस्तक्षेप करते हैं।

कृतज्ञता-ज्ञापन

डा० अरुण कुमार दे के पथ-प्रदर्शन एवं कौंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च द्वारा प्रदत्त आर्थिक सहायता के लिये लेखक आभारी है।

निर्देश

१. संगल, एस० पी० तथा दे, ए० के०। **जर्न० एनालि० केमि०, १९६१,१७८,४१५ ।**

२. वही। **वही, १९६१, १८३, १७८ ।**

३. वही। **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०, १९६१,३८, ७५ ।**

४. वही। **टैलेण्टा (मुद्रणाधीन)।**

५. वही। **किम० एनालि०** (प्रेषित)।

६. जानस्टन ए० बी०, बर्नार्ड, ए० जे० तथा ब्राड, डब्लू० सी०। **रेविस्ता द ला यूनिर्वासतात इण्डस्ट्रिले सैंटान्देर,** १९६०,२, १३७

७. संगल, एस० पी० तथा दे, ए० के०। **जर्न० इण्डि केमि० सोसा०** (प्रेस में)।

साइंटिफिक रिसर्च कमेटी, उत्तर प्रदेश द्वारा प्रेरित और उत्तर प्रदेश शासन द्वारा प्रदत्त अनुदान द्वारा प्रोत्साहित अनुसन्धान कार्य का संक्षिप्त विवरण

१. सरल अणुओं के उत्सर्जन एवं अवशोषण वर्णक्रम का अध्ययन

(Study of emission and absorption spectra of simple Molecules— Devendra Sharma and Laxmi Narain Tripathi, Dept. of Physics, Gorakhpur University, Gorakhpur.)

प्रस्तुत योजना के अन्तर्गत कुछ बेंजीन व्युत्पन्न अणुओं (Benzene derivatives) के इलेक्ट्रॉनिक वर्णक्रम (स्पेक्ट्रम) का अध्ययन आरंभ किया गया। इसके लिये अवशोषण कोष्ठक और निर्वात तंत्र प्रभृत उपकरणों को तैयार किया। सर्वप्रथम बाष्प दशा में बेंजीन और फीनोल के वर्णक्रम लिये गये। इनके वर्णक्रम-चित्र (spectrogram) वैसे ही मिले जैसे अन्य अन्वेषकों को मिले हैं। तदुपरान्त कुछ नवीन अणुओं, यथा मेटा-नाइट्रोएनिसोल, पैरा-फ्लोरो फीनोल और पैरा-डाइमेथॉक्सि बेंजीन के बाष्प दशा में मीडियम क्वार्ट्ज (Medium quartz) तथा लार्ज क्वार्टज (Large quartz) स्पेक्ट्रमग्राफी द्वारा वर्णक्रम लिये गये।

(१) मेटा-नाइट्रो एनिसोल: इसका अवशोषण वर्णक्रम २५ और ६० सेमी० तथा ३५°, ५०° और ८०°सें० ताप पर लिया गया। इसमें ६ बहुत धुँधले और चौड़े बैण्ड (Band) मिले हैं। इनके सुधार का कार्य जारी है।

(२) पैरा-फ्लोरो फीनोल: इस अणु का अवशोषण वर्णक्रम २५, ४०, ६० और ९० सेमी० शोषण पथ पर बाष्प दशा में लिया गया तथा बाष्प के ताप में ५° सें० से ३५° सें० तक परिवर्तन किया गया। वर्णक्रम का परास (range) २९२० A से २५१५ A तक है तथा इसमें करीब १४० बैण्ड मापे गये। ३५१३१ सेमी०$^{-१}$ तरंगांक (wave number) (२८४५.६ A) पर स्थित बैण्ड इस तंत्र का (०-०) बैण्ड निश्चित हुआ है। शेष नियोजन (assignment) प्रगति पर है।

(३) पैरा-डाई मेथॉक्सि बेंजीन:, इसका अवशोषण वर्णक्रम २५, ६० और ९० सेमी० के शोषण पथ पर और ५०° सें० ७०° सें० एवं ९०° सें० ताप पर लिया गया। २९८० A से २७२० A तक फैले हुए वर्णक्रम में करीब २५ बैण्ड मापे गये तथा (०-०) बैण्ड ३३८५६ सेमी०$^{-१}$ १ पर निश्चित किया गया है। इस अणु की उत्तेजित एवं निम्नतम दोनों अवस्थाओं में मुख्य आवृत्तियों को भी निश्चित किया गया है।

उपर्युक्त अणुओं का विस्तृत अध्ययन प्रगति पर है। निकट भविष्य में इन अणुओं के रामन् एवं अवरक्त वर्णक्रमों के अध्ययन करने की व्यवस्था की जा रही है।

भौतिक विज्ञान विभाग
गोरखपुर विश्वविद्यालय
गोरखपुर।

देवेन्द्र शर्मा
लक्ष्मी नारायण त्रिपाठी

२. उत्तर प्रदेश की मिट्टियों में यूरिया और उससे सम्बन्धित यौगिकों के भौतिक रासायनिक रूपान्तरणों का अध्ययन

(Studies on physico-chemical Transformation of Urea and related compounds in soils of U. P.—S. G. Misra, Chemistry Department, University of Allahabad.)

विभिन्न प्रकार की मिट्टियों द्वारा यूरिया के अधिशोषण की पुष्टि हो जाने के आन्तर यूरिया से ही सम्बन्धित यौगिक थायोयूरिया के अधिशोषण पर इस अवधि में विशेष रूप से कार्य किया गया।

प्रयोगात्मक

थायोयूरिया के अधिशोषण का अध्ययन करने के लिये पहले थायोयूरिया के परिमापन की उपयुक्त विधि ढूंढ निकालना आवश्यक था। परीक्षण के पश्चात् एक आयतनमापी विधि सफल सिद्ध हुई। यह विधि कोल्याफ द्वारा वर्णित की गई है जिसमें थायोयूरिया को सोडियम हाइड्रॉक्साइड की अधिक मात्रा की उपस्थिति में आयोडीन के ज्ञात सान्द्रता वाले विलयन को डालकर थायोयूरिया को यूरिया में परिणत करके किया जाता है। इस विधि के द्वारा $M/20$ से $M/50$ सान्द्रता के थायोयूरिया विलयन ठीक-ठीक परिमापित हो सके; किन्तु यह देखा गया कि जब थायोयूरिया को लेटराइटिक या लाल मिट्टियों के सम्पर्क में रखते हैं और फिर थायोयूरिया का परिमापन करते हैं तो कुछ त्रुटि हो जाती है। फलतः इस त्रुटि का कारण ढूँढा गया। पता चला कि लोह विलयित होकर थायोयूरिया के परिमापन को प्रभावित करता है। इसकी पुष्टि इस प्रकार से की गई कि यदि थायोयूरिया विलयन में फेरिक क्लोराइड की उत्तरोत्तर अधिक मात्रा मिला दी जाय और फिर परिमापन किये जायँ तो ठीक उसी प्रकार की त्रुटि मिलती है जैसा कि मिट्टी द्वारा थायोयूरयिा के अधिशोषण के पश्चात्। साथ ही, यह भी देखा गया कि यदि फेरिक क्लोराइड डालने के बाद अमोनियम फॉसफेट मिला दिया जाय तो त्रुटि नहीं आती। अतः जहाँ लोह विलयित होकर थायोयूरिया के साथ विद्यमान रहता है अमोनियम फॉसफेट मिलाकर ही परिमापन किये गये।

थायोयूरिया अधिशोषण ज्ञात करने के लिये कई प्रकार की मिट्टियाँ व्यवहृत की गई—सामान्य मिट्टी, काली मिट्टी, क्षारीय मिट्टी, तथा लाल मिट्टी। साथ-साथ कम्पोस्ट के साथ भी यही प्रयोग किये गये। इन मिट्टियों के २ ग्रा० नमूने को १० मिली० थायोयूरिया विलयन के साथ १ घंटे तक हिलाकर रख दिया गया। दूसरे दिन १८ घंटे के पश्चात् छनित में थायोयूरिया की मात्रा ज्ञात कर ली गई।

यह देखा गया कि यदि थायोयूरिया की सान्द्रता $M/50$ से कम रहती है तो कोई अधिशोषण नहीं होता। फलतः अधिशोषण $M/10$, $M/25$ तथा $M/50$ इन तीन सान्द्रताओं पर किया गया।

थायोयूरिया के अधिशोषण पर हाइड्रोजन आयन की उपस्थिति का प्रभाव भी देखा गया।

अधिशोषित थायोयूरिया को पोटैसियम क्लोराइड के $M/2$ विलयन द्वारा निष्कासित करने का भी प्रयत्न किया गया।

निष्कर्ष

किये गये प्रयोगों से यह निष्कर्ष निकला कि यूरिया की अपेक्षा थायोयूरिया अधिशोषण बहुत कम होता है। यह अधिशोषण थायोयूरिया की केवल उच्च सान्द्रताओं पर ही सम्भव है। यदि मिट्टियों को अम्लीकृत किया जाय तो अधिशोषण में वृद्धि देखी जाती है।

इन प्रयोगों से मिट्टी द्वारा यूरिया अधिशोषण की प्रक्रिया पर प्रकाश पड़ता है। चूँकि थायो-यूरिया में यूरिया के -CO-वर्ग के स्थान पर CS रहता है अतः -CO-को -CS- में परिणत करने से मिट्टियों द्वारा कम अधिशोषण प्रदर्शित होना यह सिद्ध करता है कि यूरिया का O गंधक से अधिक विद्युतऋणात्मक है अतः आक्सिजन के स्थान पर गंधक हो जाने से अधिशोषण घट जाता है।

आगे कार्य प्रगति पर है। यूरिया के H को मेथिल समूह द्वारा प्रतिस्थापित करके यूरिया व्युत्पन्नों के अधिशोषण का अध्ययन किया जावेगा।

यूरिया का अधिशोषण अत्यन्त महत्वपूर्ण है क्योंकि ऐसे प्रदेशों में जहाँ अमोनियम यौगिक उर्वरक के रूप में उपयोगी सिद्ध नहीं होते, यूरिया को ही व्यवहार में लाया जाने लगा है फलतः यह जानना आवश्यक है कि मिट्टियाँ यूरिया को किस प्रकार बाँध सकती हैं और फिर पौदे किस प्रकार लाभ उठा सकते हैं।

रसायन विभाग **शिवगोपाल मिश्र**

प्रयाग विश्वविद्यालय

७-३-१९६३

३. फॉसफेट सम्बन्धी अध्ययन

(Studies in Phosphates—N. R. Dhar and R. N. Tiwari, Shela Dhar Institute of Soil Science, University of Allahabad).

फॉसफोरस केवल खाने के विचार से ही आवश्यक नहीं है वरन् इसका प्रयोग बहुत सी वस्तुओं को बनाने में लाया जाता है जैसे कि प्लैस्टीसाइज़र, टैनिंग अभिकर्मक, क्यूपेल बेकिंग-पाउडर यथा शीशा उर्वरक के रूप में। इस अनुसन्धान में हमें कैलसियम ट्राइ, डाइ तथा मोनोफॉसफेट तथा टाटा बेसिक-स्लैग का प्रभाव यूरिया के प्रकाश रासायनिक आक्सीकरण तथा कैलेसियम ट्राइ, डाइ फॉसफेट, एल्युमीनियम तथा आयरनफॉसफेट का प्रभाव अमोनियम सलफेट के प्रकाश रासायनिक आक्सीकरण के ऊपर अध्ययन किया है। निम्न निष्कर्ष प्राप्त हुए—

(क) नाइट्रोजन की क्षति तथा नाइट्रेट का बनना अंधकार की अपेक्षा प्रकाश में ज्यादा होता है। नाइट्रोजन की हानि तथा नाइट्रेट का बनना सामान्य अवस्था में अधिक होता है और निर्बीजित अवस्था में कम।

(ख) जिन प्रयोगों में कलसियम का ट्राइ, डाइ वा मोनोफॉसफेट तथा टाटा बेसिक स्लैग को फेरिक ऑक्साइड और यूरिया के साथ मिलाकर रखा गया है उनमें नाइट्रोजन हानि निम्नलिखित क्रम में देखी गई:

फॉसफेट के बिना > बेसिक स्लैग > $Ca_3(PO_4)_2$ > $Ca\ HPO_4$ > $Ca(H_2\ PO_4)_2$
जबकि नाइट्रेट का बनना निम्न क्रम में है:

बेसिक स्लैग > $Ca_3(PO_4)_2$ > $CaHPO_4$ > फासफेट के बिना। इससे यह विदित होता है कि जब फासफेट और यूरिया को मिला दिया जाता है तो नाइट्रोजन की हानि कम हो जाती है तथा नाइट्रेट का बनना बढ़ जाता है। इस प्रकार से यूरिया और फॉसफेट का मिश्रण एक अच्छा उर्वरक है।

इस प्रकार से जब $Ca_3\ (PO_4)_2$, $Ca\ HPO_4$, $Ca\ (H_2\ PO_4)_2$ और $FePO_4$ का प्रभाव अमोनियम सलफेट के प्रकाश रासायनिक आक्सीकरण के ऊपर देखा गया तो उससे विदित हुआ कि जब केवल अम्लीय फॉसफेट अमोनियम सलफेट में मिलाया जाता है तो उपलब्ध नाइट्रोजन घट जाता है और नाइट्रोजन हानि बढ़ जाती है। इसलिए यह मिश्रित उर्वरक पौधों के लिये उपयोगी नहीं होता है।

हमने $Ca_3\ (PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $Ca(H_2\ PO_4)_2$ और टाटा बेसिक स्लैग का प्रभाव यूरिया और अमोनियम सलफेट के प्रेरित आक्सीकरण में प्रकाश तथा अन्धकार दोनों में देखा इस अभिक्रिया में फेरस हाइड्राक्साइड प्रेरक के रूप में लिया गया। इससे यह निष्कर्ष निकला कि यूरिया फॉसफेट मिश्रण एक अच्छा उर्वरक है। केवल अमोनियम सलफेट या फासफेट मिश्रण पौधों के लिये उपयोगी नहीं है क्योंकि प्रयोग के अन्त में अमोनियम सलफेट से प्रणाली अम्लीय हो जाती और इस प्रकार से उपलब्ध नाइट्रोजन घट जाता है। इसलिए यह उपयोगी उर्वरक नहीं है। एस प्रकार से अलजीरियन, तथा त्रिचिनापली चट्टान फॉसफेट तथा टाटा कुल्टी बेसिक स्लैग के प्रभाव जो कि साधारण औद्योगिक फॉसफोरिक उर्वरक है सोडियम नाइट्राइट के प्रकाश-रासायनिक आक्सीकरण के ऊपर अध्ययन किया गाया है। इसमें ZnO, TiO_2 SiO_2 और $V_2\ O_5$ सतह के रूप में लिये गये हैं। इन प्रयोगों से यह निष्कर्ष निकला कि नाइट्रेट का बनना कुछ हद तक प्रकाश-रासायनिक भी है। नाइट्रेट का बनना स्लैग और चट्टान फॉसफेट की उपस्थिति में निम्नलिखित क्रम में हुआ।

टाटा बेसिक स्लेग > कुलटी बेसिक स्लैग > त्रिचनापल्ली चट्टान फॉसफेट > अल्जीरियन फासफेट। इससे यह विदित होता है कि टाटा बेसिक स्लैग एक सफल फासफोरिक उर्वरक हो सकता है। इन्हीं ऊपर दिये गये विचारों के पुष्टीकरण के लिए विभिन्न विलेय अथवा अविलेय फॉसफेटों का प्रभाव सोडियम नाइट्राइट में प्रेरित आक्सीकरण के अध्ययन के लिये किया गया। इन प्रयोगों से भी पता चला कि नाइट्रेट का बनना केवल अम्लीय फॉसफेट की उपस्थिति में कम होता है।

शीलाधर मृत्तिका गवेषणागार,
इलाहाबाद विश्वविद्यालय।
१ मई, १९६३।

एन० आर० धर
राजेश्वर नाथ तिवारी

४. कुछ कोलमबोला का (Collembola) का वर्गीकरण, रचना एवं जीवन चक्र

(Morphology, life cycle and systematics of certain Collembola—, V. D. Srivastva, Zoology Depatment University of Allahabad.)

१. क्रीमेस्टौ सिफैलस इनडिकस : कोलमबोला : की बाह्य रचना एवं पाचन संस्थान (External Morphology and Digestive system of Cremastocephalus-I

बाह्य रचना के अध्ययन के लिए क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस को शीशे के छड़ की सहायता से पकड़ा गया जिसे ७० प्रतिशत ऐल्कोहल से भिगा दिया गया था। फिर इनको सम्पूर्ण एवं इनके विभिन्न अंगों को अलग-अलग कर स्थायी स्लाइड तैयार की गई। स्लाइड बनाने के लिए विशेष प्रकार के माध्यम का प्रयोग किया गया जिसमें पालीविनाइल ऐलकोहल (Polyvinyl alcohol) लैकटिक ऐसिड (Lactic acid), ग्लीसरीन (glycerine) १० : १० : १ के अनुपात में रहते हैं। इस माध्यम से परिणाम संतोषजनक प्राप्त हुए।

पाचन संस्थान के अध्ययन के लिये क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस को ग्लीसरीन में रखकर दो बहुत महीन सूचिका के सहारे बाईनाकुलर (Binocular) की सहायता से विच्छेदन किया गया। शरीर के बीच एवं पीछे के भाग में पाचन नली (Alimentary canal) आसानी से दिख जाती है पर सिर में अत्यधिक मांस पेशियाँ होती हैं इसलिये इस भाग में पाचन नली कठिनाई से दिखती है। पाचन नली की आन्तरिक रचना के अध्ययन के हेतु लम्बाई एवं चौड़ाई में (Longitudinal and transverse) काट (Section) तैयार किये गये जिन्हें हिमेटाक्सिलीन (Haematoxylin) एवं इओसीन (Eosine) की रंजत विधियों से रंजन किया गया।

क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस छोटे पंखविहीन कीट हैं जो औसतन १५ मिलीमीटर होते हैं तथा उनका रंग हलके हरे रंग का होता है। सम्पूर्ण शरीर पर क्यूटीकुलर बाल होते हैं। सिर चौड़ाई के अनुपात में लम्बा अधिक है (·३२० × .१९ मिली०) सिर के ऊपर आगे की तरफ गहरे काले रंग का भाग आँखों का समूह है। प्रत्येक में आठ औसेलाई (ocelli) होते हैं। इनमें खाने के काटने आदि के अंग हैं लैबरम (Labrum), मैनडिबिल (Mandible), मैक्सलुली, लिंगुआ (Lingua), प्रथम मैक्सिला और द्वितीय मैक्सिला। इस प्रकार ये काटने वाले मुख-भाग (Mouth parts) हैं और ये जब काम में नहीं होते तो अन्दर की तरफ रहते हैं। क्रीमेस्टोसिफेलस का वक्ष भाग तीन विभागों, पूर्व वक्ष (Prothorax), मध्यम वक्ष (Mesothorax) एवं अन्तिम वक्ष (Metathorax) से मिलकर बना है। वक्ष के ऊपरी भाग का खोल जिसे टरगम कहते हैं निचले भाग के स्टरनम (Sternum) से अधिक मोटा एवं कड़ा होता है। उदरीय भाग छः विभाग खण्डों से मिलकर बना होता है। अन्तिम खण्ड बाकी सब खण्डों से छोटा होता है। प्रथम खण्ड के निचले भाग से एक बेलनाकार कोमल अंग निकलता है जिसे कैलोफोर कहते हैं। तीसरे खण्ड के निचले भाग से एक कड़ा अंग निकलता है जिसे हेम्युला (Hamula) कहते है। उदर खंड का कूदने वाला अंग (Furcula) इसी हेम्युला के सहारे उदर के नीचे रहता है। यह फरकुला १.००८ × .०८ मिली० होता है और आगे चल कर यह दो भागों में विभक्त हो जाता है।

क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस का पाचन संस्थान तीन भागों में विभक्त किया जा सकता है—पूर्व भाग (Foregut), मध्यम भाग (Midgut) एवं अन्तिम भाग (Hind gut) पाचन नलिका मुखद्वार से मलद्वार तक बिलकुल सीधी रहती है। पाचन संस्थान के अन्तर्गत केवल लार ग्रंन्थि ही शामिल होते हैं जो पाचन नलिका के प्रथम भाग के दोनों तरफ सिर के गुहा में पाई जाती है जिन्हें काट में आसानी से देखा जा सकता है। प्रथम पाचन नलिका के तीन मुख्य भाग हैं—मुख- गुहा, फैरिन्क्स (Pharynx) एवं ओसोफेगस पाचन नलिका का प्रथम भाग मध्य वक्ष खंड तक जाता है तत्पश्चात मध्यभाग प्रारम्भ होता है। पाचन नलिका का मध्यभाग सबसे लम्बा एवं चौड़ा भाग है (१.१२ × .२५६ मिली०) और यह सीधा होता है। अंत में यह मलद्वार के द्वारा उदर के आखिरी खण्ड के निचले भाग में समाप्त होता है। कांटों से पता चलता है कि प्रथम भाग और मध्यभाग के मध्य दो रक्षक वाल्व होते हैं और मध्य भाग एवं अंतिम भाग के बीच एक अधिक चौड़ी जगह होती है। मल- द्वार शरीर के अन्तिम खण्ड में नीचे की तरफ होता है।

२. क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस : कोलमबोला : के चेतना-संस्थान एवं मांस-पेशी संस्थान(Nervous-system and muscular system of cremastocephalus indicus)-II.

चेतन-संस्थान एवं पेशी संस्थान के अध्ययन के हेतु क्रीमेस्टोसिफेलस इनडिकस को ग्लीसरीन में रखकर दो महीन सूचिका के सहारे बाइनाकुलर की सहायता से विच्छेदन किया गया। परन्तु इनका अध्ययन पूरी तौर से लम्बाई एवं चौड़ाई में (Longitudinal and Transverse) काट (Section) तैयार किये गये, जिन्हें हिमेटाक्सिलीन (Heamatoxylin) एवं इओसीन (Eosine) की रंजन विधियों से रंजन किया गया चेतन संस्थान के अन्तर्गत मस्तिष्क : सुपरावोसीफीजियल गेन्गलीया : इन्फ्रा वोसोफीजियल गनालीया और तीन वक्षीय गेन्गालीया आते हैं जो तीन वक्षीय विभाग अर्थात् प्रथमवक्ष, मध्यवक्ष और अन्तिमवक्ष में आते हैं। ये सब दोहरे चेतनसूत्र (Nerve cord) से बँधे रहते हैं। मस्तिष्क (Supraoesophageal ganglion) सिरगुहा में आगे की तरफ वोसोफेगस (oesophagus) के ऊपर स्थित रहता है। मस्तिष्क को तीन प्रमुख भागों, प्रोटोसेरीब्रम (Protocerebrum) ड्यूटोसेरीब्रम तथा ट्राइटोसेरीब्रम में विभक्त किया जा सकता है। प्रोटोसेरीब्रम मस्तिष्क के सब से आगे का भाग है तथा इस स्थान पर मस्तिष्क सबसे चौड़ा होता है। ड्यूटोसेरीब्रम के अन्तर्गत दो एनटनरी लोब आते हैं। ट्राइटोसेरीब्रम मस्तिष्क का अन्तिम भाग है। इसके अन्तर्गत वोसोफीजियल लोब (oesophagial lobe) आते हैं जिनसे सरकम-वोसोफीजियल कमीस्योर (circumoesophagial Commissure) निकालते हैं। ये नीचे और पीछे की ओर वोसोफेगस को घेरते हुए इन्फ्रावोसोफीजियल गन्गलीयान से मिलते हैं। इन्फ्रावोसोफीजियल गैन्गलीयान वोसोफेगस के नीचे होता हैं। यह मस्तिष्क से छोटा होता है (·०९३ × ·०४८ मि० मी०)। वक्ष के तीन विभागों में से प्रत्येक विभाग में एक गेन्गलीयान होते हैं जिन्हें क्रमशः प्रथमवक्षीय, मध्यवक्षीय एवं अन्तिमवक्षीय गेन्गलीयान कहते हैं। अन्तिमवक्षीय गेन्गलीयान अन्य पहले के दो वक्षीय गेन्गलीया से बड़ा होता है। वास्तव में यह उदरीय गेन्गलीया के सम्मिलन से बड़े आकार का हो जाता है। इसके ऊपर बेंड़े बेड़े एक ग्रूव

पाया जाता है जो आगे के पक्षीय तथा पीछे के उदरीय गेन्गलीया का भाग होता है। अन्तिमवक्षीय गेन्गलीयान से एक जोड़ा चेतन सूत्र निकलता है। ये उदर में पाचनलिका के नीचे गोनड (Gonad) की बीच में पाई जाती है। मांस पेशियों को दो प्रमुख भागों में विभक्त किया जा सकता है—एक ऊपर की तरफ (Dorsal) तथा दूसरी नीचे की तरफ (ventral) पाये जाते हैं। ऊपर वाले मांस-पेशी विभाग की लम्बाई की टरगल पेशी (Longitudinal tergal muscle) कहते हैं तथा नीचे वाले भाग को लम्बाई की स्टरनल पेशी (Longitudinal Sternal muscle) कहते हैं। ये दोनों पेशियाँ जोड़े में होती हैं तथा ये हर विभाग में नीचे तथा पीछे की तरफ पाचन नलिका की दोनों तरफ से घेरते हुए पेशियों द्वारा जुड़े रहते हैं। परन्तु पेशियों का यह क्रम विभिन्न अंगों में उनके आवश्यकता के अनुरूप परिवर्तित हो जाता है। सिर में पेशियां मुख्यत: मुख भाग (Mouth parts) के लिये एनटिना (Antenna) तथा पाचन नलिका के भाग को सम्हालना रहता है। वक्ष में पेशियों का क्रम बिल्कुल साधारण (Typical) होता है और साथ में कुछ पेशियाँ पैर के तीन जोड़ों के लिये होता है। इस प्रकार उदर भाग में भी कूदने वाले अंग (Furcula) के लिए विशेष पेशियाँ होती हैं।

जीवविज्ञान विभाग,

प्रयाग विश्वविद्यालय,

इलाहाबाद

विश्वम्भर दयाल श्रीवास्तव

मार्च, १९६३

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
1966, **9**, 117-126

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 117-126

आणविक अथवा रासायनिक विकास सम्बन्धी नवीन धारणा

कृष्ण बहादुर तथा एस० रंगनायकी
रसायन विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय

[प्राप्त--अप्रैल 2, 1966]

सारांश

जीवित प्रणाली के सर्वप्रथम उदय होने के पूर्व आणविक अथवा रासायनिक विकास सम्बन्धी धारणा के सम्बन्ध में कुछ कारण प्रस्तुत किये गये हैं। विकासवाद की यह धारणा बिना प्राकृतिक वरण अथवा अनुकूलन के भ्रामक है। प्राकृतिक वरण न तो पुराने और न नये माडलों के निर्माण सम्बन्धी नियमों को लाद ही सकता है वह स्वतः पुनरावृतिकारी प्रणाली का निर्माण कर ही नहीं सकता। यह तभी प्रभावशाली हो सकता है। जब कुछ विचलन एवं अनुकूलन के गुणधर्मों से सम्पन्न स्वतः प्रतिकृतिकारी प्रणालियाँ उपस्थित हों। अनुकूलन एवं गुणन पदार्थ के मूलभूत गुणधर्म हैं जिनका प्रेक्षण उपयुक्त अवस्थाओं के अन्तर्गत किया जा सकता है। गत्यात्मक सन्तुलन पर सूक्ष्म अणुओं से बनी हुई रसायनों की प्रणाली उपयुक्त दशाओं में ऐसी वस्तुयें निर्मित कर सकती है जिनमें वृद्धि, गुणन तथा उपापचयन सक्रियता के गुणधर्म प्रदर्शित होते हों। ऐसे पदार्थों में अनुकूलन का गुण विद्यमान रह सकता है। इनमें आकारीय लक्षण हो सकता है और ये संवर्द्ध में संवर्द्धित किये जा सकते हैं। जीवाणु ऐसे ही पदार्थ हैं।

आणविक अथवा रासायनिक विकास पहले तो आणविक समुदायों के रूप में प्रकाशीय सूक्ष्मदर्शी के परास से परे और बाद में माइक्रानों के आकार में प्रगतिशील रहा।

ऐमीनो अम्ल तथा पेप्टाइडों से निर्मित जीवाणुओं ने विकास के फलस्वरूप कोशीय जीवित प्रणाली का रूप ग्रहण किया और इस प्रकार जीवित प्राणालियों के निकटतम पूर्व-उत्पादक बने।

Abstract

New approach to molecular or chemical evolution. *By* K. Bahadur and S. Ranganayaki, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

The reasons for the concept of molecular or chemical evolution preceding the appearance of the earliest living system have been discussed. This concept of evolution without natural selection or adaptability is misleading. Natural selection can neither impose rules for the formation of an old or new models, least the formation of a self-replicating system and it can be effective only when self-replicating systems with

slight variations and with properties of adaptability are present. Adaptability and multiplication are the inherent properties of matter and these can be observed under suitable conditions. A system of chemicals at dynamic equilibrium and made of smaller molecules could under appropriate condition form objects which showed the properties of growth, multiplication and metabolic activity in biological sense. These objects have property of adaptability so could evolve. These have morphological look and can be subcultured in appropriate environmental medium. Jeewanu are such objects.

The molecular or chemical evolution was in progress first in molecular associations beyond the range of optical microscope and later in the size of microns.

Jeewanu which were made of amino acid and peptides on evolution formed cellular living system and were thus the immediate precursors of our living systems.

बीसवीं शती में पृथ्वी पर जीवन की उत्पत्ति की समस्या ने नवीन प्रकार की शोधों को जन्म दिया है और प्रथम कोशों की उत्पत्ति के पहले आणविक या रासायनिक विकास की धारणा ऐंगेल्स[1], मिचेल[2], ओपैरिन[3], कैल्विन[4] तथा अन्य अनेक वैज्ञानिकों के सोचने के फलस्वरूप बनी है। सर्वप्रथम 1926 ई० में रूस की वनस्पति परिषद् की एक बैठक में ओपैरिन ने वास्तविक जीवित प्रणालियों की उत्पत्ति के पूर्व ही पृथ्वी पर आणविक विकास के विचार को स्पष्ट कर दिया था। तब से उन्होंने इस विचार को काफी विकसित किया और उसे अपनी पुस्तक "जीवन का उदय" में बराबर स्थान देते आये हैं। ठीक इसी प्रकार का विचार करने के पश्चात् कैल्विन[4] ने प्रथम जीवित प्रणाली के पूर्व रासायनिक विकास सम्बन्धी विचार विस्तुत किया है। बर्नाल[5] का सुझाव है कि प्रथम जीवित प्रणाली के अस्तित्व में आने के बहुत पूर्व ही रासायनिक उपापचयन अग्रसर होकर पूर्णता प्राप्त कर रहा था।

ऐसे विचारों के लिये जो प्रमुख कारण उत्तरदायी थे उनमें प्रथम यह था कि कोश में जो अणु विद्यमान हैं वे आकृति में बड़े एवं संरचना में जटिल हैं। प्रकृति में ऐसे अणुओं की उत्पत्ति ऐसे ही नहीं हो सकती। सरल अणुओं से ऐसे अणुओं के बनने के लिये किसी न किसी प्रकार की पूर्ण प्रक्रिया की आवश्यकता होगी। दूसरे यह कि जब से पृथ्वी जीवित प्रक्रमों को धारण करने के लिये अनुकूल हुई उस काल से लेकर उस काल के बीच जबकि जीवित प्रणालियों के चिन्ह ढूँढ़ निकाले गये हैं काफी अवकाश है अतः इस अवकाश में जीवित प्रणालियों के न पाये जाने का कारण यही हो सकता है कि इस अवधि में कोई पूर्ण प्रक्रिया क्रियाशील रही हो जो अन्त में जीवित प्रणाली में परिणत हो गई हो और इसके पूर्व पूर्णता को प्राप्त न हुई हो। सामान्यतः जीवन की उत्पत्ति सम्बन्धी मान्य काल प्रायः $2{\cdot}5 \times 10^{12}$ वर्ष पूर्व है किन्तु पृथ्वी पर जल तथा वायुमण्डल का अस्तित्व प्रायः 4×10^{12} वर्षों से है। इस प्रकार से आणविक विकास के अग्रसर होने के लिये काफी समय मिला होगा जिसके कारण प्रायः $1{\cdot}5 \times 10^{12}$ वर्षों तक पृथ्वी में जीवित प्रणालियों का अभाव रहा होगा।

फिर भी इन दोनों तर्कों में दोष हैं। सर्वप्रथम तो यह कि हमें यह पता ही नहीं है कि कोशा में पाये जाने वाले यौगिक जिनसे हम परिचित हैं वे पहले पहल प्रकृति में निर्मित होकर प्रारम्भिक कोशाओं

में सम्मिलित हो गये अथवा वैकल्पिक रूप में यह कि विकास की अवधि में ये यौगिक कोशाओं के ही भीतर निर्मित हुये और प्रारम्भिक कोशाओं को निर्मित करने वाले यौगिकों से ये सर्वथा भिन्न हैं। ये दोनों ही तर्क समान रूप से सम्भव हैं। पृथ्वी की प्रारम्भिक अवस्था में जैसी परिस्थितियाँ थीं उनके अन्तर्गत इन पदार्थों के बन जाने की सम्भावना से इस बात की पुष्टि नहीं मानी जा सकती है ये उत्पन्न हुये ही होंगे और ऐसे यौगिक जो इन अवस्थाओं में प्रकृति में उत्पन्न हो सकते हैं किन्तु कोशा के भीतर उपस्थित नहीं हैं उनकी संख्या अधिक होगी। दूसरे यह कि वह काल जब कि सर्वप्रथम जीवित प्रणालियों का उदय हुआ पूर्वअनुमानित काल से काफी पहले सरक सकता है। बर्नाल[5] तो इस काल को $3{\cdot}5 \times 10^{12}$ वर्ष पूर्व तक पछेल देने के पक्ष में हैं जिस काल में भूपर्पटी पिघली भर थी[6]—चाहे वह उस समय गरम पिंड के रूप में थी अथवा ठंडे पदार्थ कणों के संघनन अवशेष के रूप में रही हो[7-8-9]।

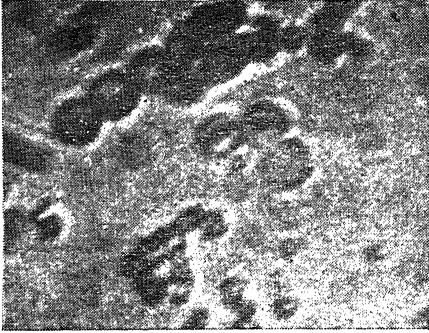
किन्तु आणविक या रासायनिक विकास पद का व्यवहार बारम्बार होता रहा है। जब तक पूर्ण स्व-प्रतिकृतिक मशीन तैयार न हो ले प्राकृतिक वरण द्वारा विकास की ऐसी कल्पना कर पाना कठिन है जिसे हम व्यवहार में लाये जाने वाले विकास पद का सच्चा रूप कह सकें। जैसा कि ब्लम[10] ने प्रस्तावित किया है कि यह आवश्यक निर्देश है क्योंकि जीवित प्रणालियों की उत्पत्ति के सम्बन्ध में विचार करते समय त्रुटि हो सकती है क्योंकि प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष रूप से कभी-कभी प्राकृतिक वरण पद का व्यवहार त्रुटि-वश ऐसी वस्तुओं की उत्पत्ति के लिये किया जाता है जो प्राकृतिक वरण द्वारा विकास के पूर्व भी विद्यमान थीं।

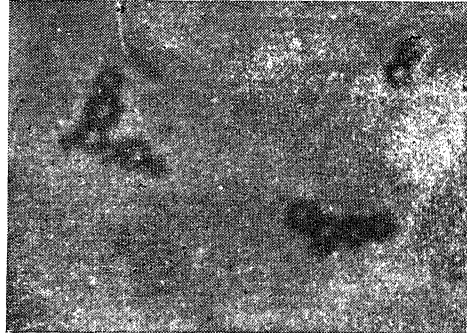
यदि कतिपय अणुओं के निर्माण सम्बन्धी विचारों के लिये कुछ हद तक रासायनिक रूपान्तरों की आवश्यकता पड़े तो रासायनिक विकास के स्थान पर रासायनिक रूपान्तर पद का व्यवहार किया जा सकता है। ऐसे रासायनिक रूपान्तर ऊष्मागतिकीय तथा गतिज मान्यताओं के अनुसार अग्रसर हो सकते हैं और इनके साथ विकास सम्बन्धी किसी भी प्रकार की विचारधारा को, यहाँ तक कि दूरतम प्रसंग में भी, सम्मिलित नहीं किया जा सकता। ऐसे रासायनिक रूपान्तरों के लिये केवल ऊष्मागतिकीय एवं गतिज विचार ही आवश्यक होंगे, प्रतिकृतिक प्रकार के सूचक किसी भी त्रिविमीय अवयव की आवश्यकता नहीं है। इससे निर्जीव प्रणालियों के सामान्य रासायनिक रूपान्तर एवं जीवित प्रणाली के विकासमान अनुकूलनों में स्पष्ट अन्तर हो जाता है।

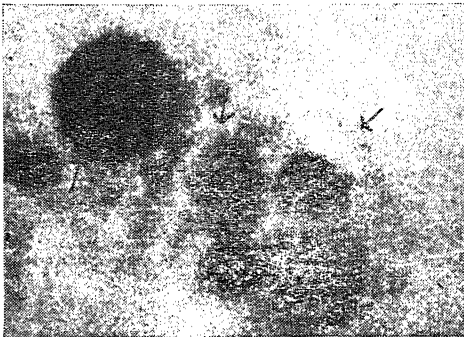
ऊष्मागतिकी मान्यताओं के अनुसार समय के बढ़ने के साथ ही ऐसे निर्जीव रासायनिक रूपान्तरों के ऐन्ट्रापी में वृद्धि होगी जिससे सुसंयोजित ढाँचा बनने के बजाय अनिश्चितता की दशा प्राप्त होगी। यदि जीवन की उत्पत्ति होनी ही हो तो कोई न कोई व्यवस्थित प्रक्रम अवश्य रहता किन्तु ऐसे प्रक्रम का होना आणविक या रासायनिक विकास सम्बन्धी आधुनिक विचारधारा द्वारा तब तक विवेचित नहीं हो पाता जब तक कि द्रव्य में कुछ ऐसी अतिरिक्त विशिष्टतायें न हों जिनका उल्लेख आगे किया जा रहा है। अप्रत्यक्ष रूप से ऐसा विचार किया जाता है कि एक बार अवयवी अणुओं का मिश्रण उपस्थित हो जाय तो जीवन का स्वतः उदय एवं विकास होने लगेगा।

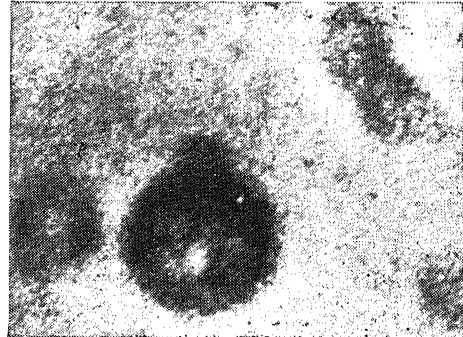
आज की कोशाओं के कई अंग हैं—यथा क्लोरोप्लास्ट जो प्रकाश संश्लेषण में सहायता करते हैं; माइटोकोण्ड्रिया जो उपापचयन को नियन्त्रित करने वाले ऐंजाइमी-परिवर्तनों को लाते हैं, माइक्रोसोम जो

प्रोटीन तथा कतिपय राइबोन्यूक्लिक अम्लों का संश्लेषण करते हैं एवं डेसाक्सीराइबोज न्यूक्लिक अम्ल युत क्रोमोसोम आदि। किन्तु ये सभी उस विशिष्ट स्थिति के ही सूचक हैं जो प्रारम्भ में आणविक संयोजन के फलस्वरूप सर्वसत्ता-जीवित प्रणाली के रूप में थी न कि किसी एक न्यूक्लिक अम्ल के अणु को जो अपने में कुछ भी नहीं है[5]।

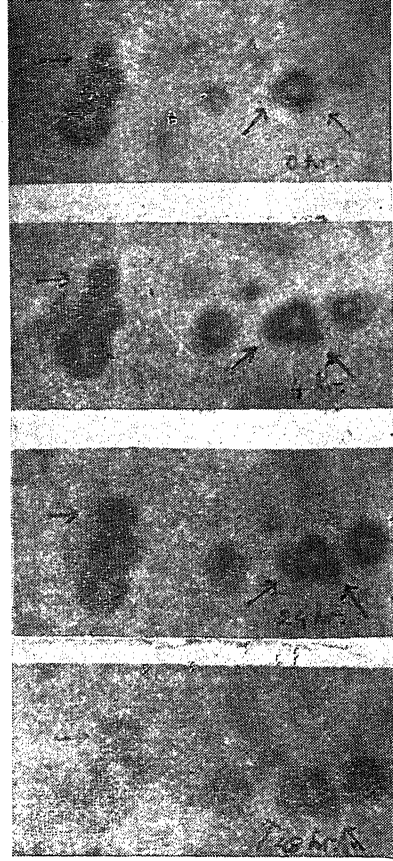
प्रकाश रासायनिक विधि से संश्लिष्ट जीवाणु का माइक्रोग्राफ। आवर्धन ×1500

Micrograph of Jeewanu synthesised photochemically, mag. ×1500

जीवाणु का माइक्रोग्राफ जिसमें कलिकायें प्रदर्शित हैं। आवर्धन ×1000

Micrograph of Jeewanu showing buddings, mag. × 1000.

जीवाणु का माइक्रोग्राफ जिसमें सीमा-भित्ति तथा आन्तरिक संरचनायें प्रदर्शित हैं। आवर्धन ×2000

Micrograph of Jeewanu showing the boundary wall and internal structures mag. ×2000.

कलिका-युत जीवाणु का माइक्रोग्राफ़ 1500 गुना आवर्धित

Micrograph of a Jeewanu with a bud (photographed at 1500 mag. and highly magnified).

वर्तमान जीवित प्रणालियों में आनुवंशिक पितृ से सन्तानों तक न्यूक्लिक अम्ल द्वारा स्थानान्तरित होता है । अनुक्रम परिकल्पना (sequence hypothesis) से यह अनुमोदन होता है कि न्यूक्लिक अम्ल अणुओं में आनुवंशिक (genetic) सूचनायें संग्रह रहती हैं और ये रैखिक रूप में प्रेषित होती हैं। इसे प्रोटीन में पाये जाने वाले ऐमीनो अम्लों के अवशेषों के रैखिक क्रम द्वारा व्यक्त किया जाता है। यह सूचना केवल एक दिशा में प्रेषित की जाती है अर्थात् न्यूक्लिक अम्ल के आधार अनुक्रम (base sequence(से प्रोटीन अणुओं के ऐमीनो अम्ल तक। क्रिक[11] ने प्रमाण प्रस्तुत किये हैं कि प्रोटीन की त्रिविमीय संरचना, प्रोटीन अणुओं के भीतर एंव परिवेश के अणुओं की प्रति क्रियायें (interaction) तथा प्रोटीन के समूहन की क्रियायें अवयवी ऐमीनों अम्लों की विशिष्ट व्यवस्था के कारण हैं। ऐसे काल निरपेक्ष शब्दकोश के संग्रह का कार्य चालू है जो न्यूक्लिक अम्ल आधारों के अनुक्रम को व्यक्त कर सके जो प्रोटीन में विशिष्ट ऐमीनो अम्लों में प्रेषित होते हैं [12–16]।

जीवाणु में कालिकाओं का निर्माण एवं वृद्धि को दिखाने वाले माइक्रोग्राफ, आवर्धन × 1500

Time-lapse micrograph showing formation of buds and their growth in Jeewanu, mag. × 1500.

किन्तु किसी भी पुनरावृत्ति एवं प्रोटीन संश्लेषण के आधुनिक सिद्धान्त द्वारा आनुवंशिक पाठ की उत्पत्ति प्रस्तावित नहीं होती जो क्रियात्मक प्रोटीनों में प्रतिकृति, अनूदित तथा व्यक्त होती हो। अनुकृत, कोडिंग (संकेतन) तथा प्रोटीन संश्लेषण की अनुकृति के अधिकांश सिद्धांत जैविक वृहद अणुओं की उप-इकाई के अनुक्रम में किसी प्रकार के नियम, नियन्त्रण या सम्भवन का अभाव देखते हैं जब तक कि आनु-वंशिक अनुक्रम में कोई ऐसा क्रम पहले से विद्यमान न हो[17]।

सामान्यतः आनुवंशिकीविदों का विश्वास है कि इस आनुवंशिक क्रम की उत्पति, जो न्यूक्लिक अम्ल में आधारों के रेखीय अनुक्रमों के रूप में पाया जाता है याहृच्छिक, कल्पित त्रुटियों की स्मृति में प्राकृतिक वरण के विकासमान प्रक्रम के रूप में अथवा किसी पहले से विद्यमान अनुक्रम की पुनरावृति के रूप में अथवा पुनर्जनन के प्रक्रम में अनुक्रमों के मिश्रण के फलस्वरूप हुई होगी। आनुवंशिक क्रम का प्रारम्भिक उदय उप-इकाइयों के संयोजन के फवस्वरूप हुआ माना जाता है जो आज्ञात कारणों से स्वतः आवृति करने में समर्थ

हो सका। यह प्राकृतिक वरण की विचार-धारा का गलत प्रयोग है। प्राकृतिक वरणका सिद्धान्त ऐसी इकाइयों से जो अनुकृति में समर्थ हैं उनमें से अन्ततः चुनाव करने को दर्शाता है। यह संश्लेषण के समय किसी विशिष्ट क्रम के होने के सम्बन्ध में किसी नियम को निर्धारित नहीं करता और पुनर्जनन की क्षमता के सम्बन्ध में तो बिल्कुल ही नहीं।

मुलर के अनुसार[18] गुणन, परिवर्तन, वरण तथा अनुकूलन के प्रक्रमों द्वारा आनुवंशिक सूचना उत्पन्न होती है जिससे किसी एक अनुक्रम का चुनाव होता है। किन्तु इनसे ऐसी आनुवंशिक सूचनायें ही संग्रहीत होती हैं जिससे विशिष्ट दशा का बोध होता है किन्तु प्रारम्भिक दशाओं में इस अवस्था को उत्पन्न करने के सम्बन्ध में किसी प्रकार की सूचना प्रदान नहीं करता।

विकास में अनुकूलन की घटना महत्वपूर्ण है और जीवित प्रणाली के लिए आवश्यक गुणधर्म मानी जाती है। जहाँ तक किसी प्रजाति के लक्षणों के परिवर्तन का प्रश्न है यह अनुकूलन विकास का महत्वपुर्ण पक्ष है और जितने भी परम्परागत अनुकूली विभिन्नता हैं वे विकासीय परिवर्तन हैं। किन्तु इसका विलोम कथन कि सभी विकासीय परिवर्तन अनुकूली हैं सत्य नहीं है।

विकास के दो प्रमुख पक्ष हैं। प्रथम तो वह जो परिवर्तनों द्वारा व्यक्त होता है और दूसरा वह जिससे नवीन प्रजातियों का जन्म होता है। अधिकांश विकासीय परिवर्तन प्रथम कोटि में आते है और ये वे परिवर्तन हैं जो किसी प्रजाति या प्रजाति के सदस्य में परिवेश के अनुसार होते हैं। इन्हीं परिवर्तनों से जनसंख्या का अस्तित्व बना रहता है। तब केवल प्राकृतिक वरण का क्रम चालू होता है। इसके द्वारा पितृ एंव शेष जन-संख्या में कोई असमानता नहीं आने पाती। असमानता के कारण ही प्राकृतिक वरण होता है। यदि क्रमिक मन्द परिवेशात्मक परिवर्तन होता है तो प्राकृतिक वरण के द्वारा जनसंख्या में अनुकूलन के परिवर्तन परिलक्षित हो सकते हैं।

इस प्रकार विकास को अनुकूलनों का सार-संकलन कहा गया है। इसे और सरल शब्दों में इस प्रकार कहा जा सकता है कि "अनुकूलन ही विकास है"।[19]

विभिन्न सदस्यों से बनी हुई जनसंख्या उसके द्वारा वहन की जाने वाली विभिन्न जीनों (genes) की आवृतियों में क्रमानुसार परिवर्तन के माध्यम से नये पिरविेश के अनुसार अपने को ढालती है। जीवाणवीय जनसंख्या जिसमें एकाकी जीन परिवर्तनों के द्वारा कतिपय परिवेशीय प्रतिबंध पूर्ण होते हैं तथा जहाँ संततियाँ पितृ के ही समान होती हैं वहाँ जनसंख्या का अनुकूलन एक ही पीढ़ी में पूरा हो जाता है। द्विगुणित संकर निषेचित सदस्यों में जीन पुनःसंयोजन के फलस्वरूप समलक्षणी पितृ एवं उसकी संततियों में जीवाणुओं की अपेक्षा कही न्यून सम्बन्ध देखा जाता है।

अनुकूलन की घटना को इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है: "यदि किसी जीवित प्रणाली पर प्रतिबन्ध लगाया जाय तो यदि सम्भव हुआ तो प्रणाली में ऐसा परिवर्तन घटित होगा जिससे वह प्रतिबन्ध समाप्त हो जाय।" कोई भी जीवित प्रणाली संतुलन में रहने वाली प्रणाली है। अतः अनुकूलन की उपर्युक्त परिभाषा को इस प्रकार संशोधित किया जा सकता है कि "यदि किसी संतुलन को प्राप्त प्रणाली पर प्रति-

बन्ध लगाया जाय तो प्रणाली के भीतर ऐसा परिवर्तन होगा जिससे यह प्रतिबन्ध दूर हो जाय" किन्तु यह तो ल शतालिए का सिद्धान्त है जिसे उन्होंने रासायनिक संतुलन के लिये 1888 ई० में प्रस्तावित किया था।

इस प्रकार अनुकूलन न केवल रासायनिक सन्तुलन में पाया जाता है वरन् यह सन्तुलन को प्राप्त किसी भी प्रणाली में, जिसमें जीवित प्रणाली सम्मिलित है, पाया जाता है। बहादुर तथा सक्सेना[19] ने एंजाइम-माध्यमों में अनुकूलन की घटना का अवलोकन किया है। एंजाइमों में ऐसे भी अनुकूलन देखे गये हैं[20] जहाँ उबालने या विप्रकृतीकरण के द्वारा प्रोटीन अणुओं में अव्यवस्था आ जाती है किन्तु इस प्रभाव का शीघ्र ही निराकरण हो जाता है जिसमे नवीन अणुओं की सृष्टि न होकर अकुंडलित दशा से व्यवस्थित दशा प्राप्त हो जाती है। यह सूचित किया गया है कि ऐंजाइम को निष्क्रिय बना कर यह दिखाया जा सकता है कि निष्क्रियता का कारण उन तृतीयक तथा चतुर्थक संरचनाओं का विनष्टीकरण है जो परस्पर संकुलित हैं किन्तु प्राथमिक संयोजकता द्वारा जुड़ी नहीं हैं। इस निष्क्रिय पदार्थ को उपयुक्त ताप पर रखने पर 95% एंजाइमी-सक्रियता पुनः प्राप्त की जा सकती है और तृतीयक तथा चतुर्थक संरचनायें पुनरुत्पादित हो सकती हैं[21]। इस प्रकार के विनष्टीकरण द्वारा प्राथमिक संरचना प्राप्त की जा सकती है और विपरीत दिशा में चलकर तृतीयक तथा चतुर्थक संयोजन तक पहुँचा जा सकता है। ऐल्डोलेक्स में इस दशा को पूर्णरूप से प्राप्त किया जा सकता है।[21]

इनमें से अनेक परिवर्तनों की विवेचना ऊष्मागतिकी स्थायित्व के द्वारा की जा सकती है। बहादुर तथा रंगनायकी[22,23] का अभिमत है कि किसी भी संतुलन प्राप्त प्रणाली में अनुकूलन का गुणधर्म निहित रहता है जिसकी अभिव्यक्ति ल शतालिए का सिद्धान्त है। किन्तु कोरे अनुकूलन के कारण विकास सम्भव नहीं। विकास के पूर्व प्रणाली में प्रतिकृति करने की क्षमता होनी अनिवार्य है। बहादुर तथा रंगनायकी[22, 23] के अनुसार उपर्युक्त दशाओं में द्रव्य में द्विगुणन की विशेषता निहित रहती है। बहादुर[24] के अनुसार क्वांटम यांत्रिकी संस्पंदन अन्तःक्रिया का स्थायित्व बल[25] ही द्रव्य के इस गुणधर्म को व्यक्त करता है। सर्वप्रथम जीवित प्रणाली अवश्य ही छोटे छोटे अणुओं से निर्मित रही होगी जिसमें आणविक अन्तः क्रिया बल संस्पंदन अतः क्रिया बलों से काफी लघु रहे होंगे। एक बार प्रतिरूपी आकृति (माडेल) बन जाने पर वह इस बल के द्वारा स्थिर हुई होगी जिससे और भी अनेक आणविक संरचनायें बनी होंगी। जब आणविक अन्तः क्रिया बल क्वांटम यांत्रिकी संस्पंदन अंतःक्रिया बलों से बलशाली होंगे तो दीर्घतर अणुओं से निर्मित प्रणाली का विकास लघुतर अणुओं से हुआ होगा और इस संधिकाल में न्यूक्लिक अम्ल द्वारा प्रेरित द्विगुणन क्रिया चालू हुई होगी। यह विचार-धारा बायपोएसिस (biopoesis) के अध्ययन की विकासवादी धारा से मेल खाती है।

गुणन तथा अनुकूलन के गुणधर्मों से युक्त द्रव्य द्वारा ऐसी प्रणालियों का जन्म होगा जो यदि सूक्ष्मतर अणुओं से बनी हों तथा खुली प्रणाली प्रकार के गतिशील संतुलन में हों तो वे वृद्धि, गुणन तथा उपापचयी सक्रियता प्रदर्शित करेंगी, उनमें अनुकूल का गुणधर्म होगा और उनमें विकास होगा। इस प्रकाश में आणविक या रासायनिक विकास जीवन तथा जीवित प्रणाली संश्लेषण में एक अनिवार्य अवस्था के रूप में पाई जावेगी। जहाँ कहीं भी आवश्यक दशायें प्राप्त हुई होंगी, वहीं आणविक समूह बनने के पूर्व भी द्रव्य का विकास होता

रहा होगा। वर्नाल[5] ने ऐसी उपापचयी इकाइयों के अस्तित्व की सम्भावना व्यक्त की है जो प्रथम जीवित प्रणाली के निर्माण के पूर्व रही होगी।

अन्ततः द्रव्य के द्विगुणन तथा अनुकूलन इन निहित गुणधर्मों के कारण सूक्ष्म आकार वाली वस्तुओं की उत्पति हुई जिनमें वृद्धि, पुनर्जनन तथा सक्रियता थी और वे अनुकूलन में समर्थ थे जिससे विकास हुआ। ऐसी इकाइयाँ का कृत्रिम संश्लेषण किया जा चुका है और इनका नाम "जीवाणु" रखा गया है। यह संस्कृत शब्द है जिसका अर्थ है जीव के कण[23]। इन इकाइयों को संवर्द्धित किया जा सकता है[27,23]। इनकी विशिष्ट आकारिकी होती है[27,29]। जीवाणु के प्रकाशरासायनिक उत्पति सम्बन्धी प्रयोगों को ब्रिग्स[30] ने स्वतन्त्र रूप से पुष्टि करते हुये उन्हें आगे बढ़ाया है।

निर्देश

1. ऐंगेल्स, एफ०। *Dialectics of Nature. Partizdat*, 1933।
2. मिचेल, पी०। **सिम्पो० सोसा० एक्सपे० बायो०,** 1954, **8,** 254।
3. ओपैरिन, ए० आई०। *The Origin of Life* **डोबर प्रकाशन, न्यूयार्क** 1953।
4. कैल्विन, एम०। **प्रोसी० 10वाँ इंटरने० बाट० काँग्रेस,** 1964, 41-56।
5. वर्नाल, जे० डी०। **ओसनिओ० अमे० एसोशि० एडवांसमेंट साइं०,** 1961, 95-118।
6. विनोग्रैडोव, ए० पी०। **चोथा इंटरने० सिम्पो०,** *Origin of Life on Earth*, **मास्को,** 1957, 23-3।
7. लेविन, वी० यू०। **प्रिरोडा, लेनिनग्राड,** 1949, **10,** 3।
8. वही। **इज्वे० एके० नाउक०, रूस,** 1953, **4,** 289।
9. वही। **इंटरने० सिम्पो०** *"Origin of Lif on Ear th"* **मास्को** 1957, **परगैमन प्रेस,**1959, 67-75।
10. ब्लम, एच० एफ०। **अमे० साइंटिस्ट,** 1961, **49,** 474-501।
11. क्रिक, एफ० एच० सी०। **सिम्पो० सोसा० एक्सपे० बायोला०** *"On Protein Synthesis"* **ग्रेट ब्रिटेन,** 1958, **12,** 138।

12. गैमो, जी०, रिच, ए०, यकुआस, एम०। *Advances in Biological and Medical Physics* **एकेडमिक प्रेस, न्यूयार्क,** 1956, 23।

13. क्रिक, ग्रिफिथ, तथा आर्गेल। **प्रोसी० नेश० एके० साइं० (अमरीका),** 1959, **43,** 416।

14. गोलोम्ब, एस० डब्लू०, वेल्च, एल० आर० तथा डल्ब्रेक, एम० के०। *Danske Vidensk, Selsk (Biol. Medd).* 1958, **23,** 9।

15. यकुआस, एम०। *Information Theory of Biology* **परगैमन प्रेस, न्यूयार्क,** 1958, 70।

16. वोसे, सी० आर०। **बायोकेमि० तथा बायोफिजिक्स रिसर्च कम्यूनिकेशन,** 1961, **5,** 88।

17. ब्रेनर, एस०। *The Mechanism of Gene action* **जे०ए० चर्चिल लि०, लंदन,** 1959।

18. मुलर, एच० जे०। **बुले० अमे० मैथ० सोसा०,** 1958, **64,** 137।

19. वैलेस, बी० तथा एड्रियन, एम०। *Adaptation.* **प्रेंटिस हाल, नई दिल्ली,** 1963

20. बहादुर, के० तथा सक्सेना, आई०। **बायोलाजिया प्लैन्टारम,** 1965, **7,** 86।

21. कैल्विन, एम० तथा कैल्विन, सी० जे०। **अमे० साइंटिस्ट,** 1964, **52,** 163-183।

22. जाबिन, आई०। *Proteins in Lectose System.* 1964।

23. बहादुर, के०, रंगनायकी, एस०। *Zbl. Bakt,* 1964, **117,** 567-74।

24. वही। **विज्ञान परिषद अनु० पत्रिका,** 1963, **6,** 63।

25. बहादुर, के०। *Zbl. Bakt,* 1964, **118,** 671-94।

26. जार्डन, पी०। **फिजिक्स जर्न०,** 1938, **39,** 711।

27. पालिंग, एल० तथा डेल्ब्रक, एम०। **साइंस,** 1940, **92,** 77।

28. बहादुर, के०। *Zbl. Bakt*, 1964, **117**, 585-602।

29. बहादुर, के०। *Synthesis of Jeewanu, the Protocell.* **रामनारायण लाल बेनी प्रसाद, इलाहाबाद**, 1966।

30. कुमार, ए०। **इलाहाबाद विश्वविद्यालय, डी० फिल० थीसिस,** 1966।

31. ब्रिग्स, एम० एच०। **स्पेस फ्लाइट**, 1965, **7**, 129-31।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
1966, **9**, 127-132

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 127-132

सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय फलनों वाले समाकल

श्याम लाल कल्ला

गणित विभाग, मालवीय क्षेत्रीय अभियांत्रिक महाविद्यालय, जयपुर

[प्राप्त—जुलाई 21, 1966]

सारांश

प्रस्तुत टिप्पणी का उद्देश्य एक समाकल का मूल्यांकन है, जिसमें सार्वीकृत हाइपरज्यामितीय फलन का गुणनफल निहित है, तथा दो संगमी हाइपरज्यामितीय फलनों (confluent hypergeometric functions) Ξ_2 और ϕ_3 का माइजर परिवर्त में प्रतिबिम्ब ज्ञात करना है। इसके लिए क्रियाकरण कलन (Operational calculus) का प्रयोग किया गया है।

Abstract

Integrals involving generalized hypergeometric functions. *By* Shyam Lal Kalla, Department of Mathematics, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur.

The object of the present note is to evaluate an infinite integral involving product of hypergeometric functions and to obtain images of two confluent hypergeometric functions Ξ_2 and ϕ_3 in Meijer transform with the help of Operational Calculus.

1. प्रतिष्ठित लैपलास परिवर्त

$$\phi(p) = p\int_0^\infty e^{-pt} f(t)\, dt \tag{1·1}$$

को माइजर ने [7] निम्न रूप में सार्वीकृत किया :

$$\phi(p) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} p \int_0^\infty (pt)^{1/2} K_v(pt) f(t)\, dt \tag{1·2}$$

जब $v = \pm\frac{1}{2}$ होता है, तब (1·1), (1·2) के विशेष रूप की भाँति आता है, क्योंकि एक परिचित एक-रूपकता

$$K_{\pm 1/2}(x) = \left(\frac{\pi}{2x}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-x}$$

रहती है।

यहाँ भी अन्यत्र की भाँति संकेत $\phi(p) \overset{k}{\underset{v}{=}} f(t)$ का प्रयोग माइजर परिवर्त (1·2) को व्यक्त करने के लिए होगा, जब कि बहु प्रचलित संकेत $\phi(p) \doteqdot f(t)$ का प्रयोग आवश्यकतानुसार लापलास परिवर्त को व्यक्त करने के लिए किया जाएगा।

2. इस भाग में एक समाकल का मूल्यांकन किया गया है जिसमें F_c[3, p. 114] और $_2F_1$ फलनों का गुणनफल निहित है।

यह ज्ञात है [2, पृ० 294] कि,

$$(2·1) \qquad e^{ap/2} p^{m+k} W_{k,m}(ap) \doteqdot \frac{a^k t^{-m-2k}}{\Gamma(1-m-2k)}$$

$$_2F_1\left(\tfrac{1}{2}-k\pm m\,;\,1-m-2k;-\frac{t}{a}\right),$$

जबकि $R(p)>0$, $R(a)>0$ और $R(1-m-2k)>0$.

तथा [6]

$$e^{-at} t^{v+M-m-1} \psi_2\left(v+M;\,\mu_1+1,\,\ldots,\,\mu_n+1;\frac{\alpha_1^2 t}{4},\ldots,-\frac{\alpha_n^2 t}{4}\right)$$

$$\doteqdot p(p+a)^{m-v-M}\times$$

$$(2·2) \qquad \Gamma(v+M-m)F_c\left\{v+M,\,v+M-m;\,\mu_1+1,\ldots,\mu_n+1\,;\right.$$

$$\left.-\frac{\alpha_1^2}{4(p+a)},\,\ldots,\,-\frac{\alpha_n^2}{4(p+a)}\right\}.$$

जबकि, $R(p)>0$ और $R(v+M-m)>0$. $M=\mu_1+\ldots,+\mu_n$.

इन सम्बन्धों को पार्सेवल-गोल्डस्टाइन प्रमेय [4, पृ० 105] में प्रयुक्त करने पर,

$$(2·3) \qquad \frac{a^{m+k+1/2}\Gamma(v+M+m)}{\Gamma(1-m-2k)}\int_0^\infty t^{-m-2k}(a+t)^{m-v-M}$$

$$_2F_1\left(\tfrac{1}{2}-k\pm m;1-m-2k;-\frac{t}{a}\right)$$

$$\times F_c\left\{v+M, v+M-m; 1+\mu_1, \ldots, 1+\mu_n; -\frac{\alpha_1^2}{4(t+a)}, \ldots, -\frac{\alpha_n^2}{4(t+a)}\right\} dt$$

$$= a^{m+1/2}\int_0^\infty e^{-at/2}\, W_{k_1 m}(at)\, t^{v+M+k-2}\psi_2\left(v+M; \mu_1+1, \ldots, \mu_n+1; -\frac{\alpha_1^2 t}{4}, \ldots, -\frac{\alpha_n^2 t}{4}\right) dt.$$

दाँए समाकल का मान ज्ञात फल [6] द्वारा रखने पर,

$$\int_0^\infty t^{-m-2k}(a+t)^{m-v-M}{}_2F_1\left(\tfrac{1}{2}-k\pm m; 1-m-2k; -\frac{t}{a}\right)\times$$

$$F_c\left\{v+M, v+M-m; \mu_1+1, \ldots, \mu_n+1; -\frac{\alpha_1^2}{4(t+a)}, \ldots, -\frac{\alpha_n^2}{4(t+a)}\right\} dt$$

$$(2\cdot4) \qquad = \frac{\Gamma(1-m-2k)\Gamma(k+v+M\pm m-\frac{1}{2})}{\Gamma(v+M)\Gamma(v+M-m)}\, a^{1-v-M-2k}$$

$$\times F_c\left\{k+v+M+m-\tfrac{1}{2}, k+v+M-m-\tfrac{1}{2}; \mu_1+1, \ldots, \mu_n+1; -\frac{\alpha_1^2}{4a}, \ldots, -\frac{\alpha_n^2}{4a}\right\}.$$

जबकि $R(a)>0$, $R(1-m-2k)>0$ और $R(k+v+M\pm m-\frac{1}{2})>0$

$$M=\mu_1+\ldots+\mu_n.$$

विशेष दशायें :

यदि $\alpha_3=\ldots=\alpha_n=0$ तब [2·4] का मान निम्नांकित हो जाता है :

$$\int_0^\infty t^{-m-2k}(a+t)^{m-v-M}{}_2F_1\left(\tfrac{1}{2}-k\pm m; 1-m-2k; -\frac{t}{a}\right)\times$$

$$F_4\left(v+M, v+M-m; \mu_1+1, \mu_2+1; -\frac{\alpha_1^2}{4(t+a)}, -\frac{\alpha_2^2}{4(t+a)}\right) dt.$$

$$(2\cdot5) \qquad = \frac{\Gamma(1-m-2k)\Gamma(k+v+M\pm m-\frac{1}{2})}{\Gamma(v+M)\Gamma(v+M-m)}\, a^{1-v-M-2k}$$

$$F_4\left(k+v+M+m-\tfrac{1}{2},\, k+v+M-m-\tfrac{1}{2};\; \mu_1+1,\, \mu_2+1;\; -\frac{\alpha_1^2}{4a},\, -\frac{\alpha_2^2}{4a}\right)$$

जबकि $M=\mu_1+\mu_2,\ R(a)>0,\ R(1-m-2k)>0$ और

$$R(k+v+M\pm m-\tfrac{1}{2})>0.$$

बुर्चनाल [1, पृ० 101] के अनुसार यदि F_4 फलन के दो चर (variables) बराबर हों, तो वह ${}_4F_3$ में परिवर्तित हो जाता है। अतः

$$F_4\left(\alpha, \beta; \gamma, \delta; x, x\right) = {}_4F_3\left(\begin{matrix}\alpha, \beta, \frac{1}{2}(\gamma+\delta-1), \frac{1}{2}(\gamma+\delta)\\ \gamma, \delta, \gamma+\delta-1\end{matrix}; 4x\right) \tag{2.6}$$

जबकि $|x|<\frac{1}{4}$

अतः यदि (2.5) में $\alpha_1=\alpha_2$, तब उसका मान निम्नांकित हो जाएगा,

$$\int_0^\infty t^{-m-2k}(a+t)^{m-v-M}{}_2F_1\left(\tfrac{1}{2}-k\pm m;\, 1-m-2k;\, -\frac{t}{a}\right)$$

$$\times {}_4F_3\left(\begin{matrix}v+M, v+M-m, \frac{1}{2}(1+M), \frac{1}{2}(2+M)\\ 1+\mu_1, 1+\mu_2, 1+M\end{matrix}; -\frac{\alpha_1^2}{4(t+a)}\right)dt$$

$$=\frac{\Gamma(1-m-2k)\,\Gamma(k+v+M\pm m-\frac{1}{2})}{\Gamma(v+M)\,\Gamma(v+M-m)}\,a^{1-v-M-2k} \tag{2.7}$$

$$\times {}_4F_3\left(\begin{matrix}k+v+M+m-\frac{1}{2}, k+v+M-m-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}(1+M), \frac{1}{2}(2+M)\\ 1+\mu_1, 1+\mu_2, 1+M\end{matrix}; -\frac{\alpha_1^2}{a}\right)$$

जबकि $M=\mu_1+\mu_2,\ R(a)>0,\ R(1-m-2k)>0$

और $R(k+v+M\pm m-\frac{1}{2})>0.$

(2·5) में $\alpha_2=0$ रखने पर एक परिचित फल [5, पृ० 386] प्राप्त होता है।

3. इस भाग में हम दो संगमी हाइपरज्यामितीय फलनों (confluent hypergeometric functions) Ξ_2 और ϕ_3 का प्रतिबिम्ब माइजर परिवर्त में ज्ञात करेंगे। यह ज्ञात है कि [2, पृ० 223 (15)]

$$(3.1) \qquad t^{\alpha'-1}\Xi_2(\alpha, \beta, \gamma;; a, bt) \doteqdot \Gamma(\alpha')p^{1-\alpha'}\Xi_1\left(\alpha, \alpha', \beta; \gamma; a, \frac{b}{p}\right)$$

जबकि $R(p)>0>R(b)$, $R(\alpha')>0$

तथा [2, पृ० 146]

$$(3.2) \qquad t^{v-1}\, e^{-1/4\, a/t} \doteqdot 2p\left(\frac{a}{4p}\right)^{v/2} k_v(a^{1/2}p^{1/2})$$

जबकि $\qquad R(p)>0,\ R(a)>0.$

(3.1) और (3.2) को पार्सेवल गोल्डस्टाइन प्रमेय [4, पृ० 105] में प्रयुक्त करने पर,

$$(3.3) \qquad \begin{aligned} &a^{v/2}\, 2^{1-v} \int_0^\infty t^{\alpha'-v/2-1} K_v(a^{1/2}\, t^{1/2})\Xi_2(\alpha, \beta; \gamma; a, bt)\, dt, \\ &= \Gamma(\alpha') \int_0^\infty t^{v-\alpha'-1}\, e^{-1/4a/t}\, \Xi_1\left(\alpha, \alpha', \beta, \gamma; a, \frac{b}{t}\right) dt \end{aligned}$$

जबकि $\qquad R(a)>0,\ R(\alpha')>0,\ R(p)>0>R(b).$

दाएँ समाकल का ज्ञात फल [2, पृ० 223(14) द्वारा मूल्यांकन करने पर तथा कुछ सरल करने पर,

$$(3.4) \qquad \begin{aligned} t^{v+2\alpha'-3/2}\Xi_2\left(\alpha, \beta; \gamma; a, bt^2\right) &\overset{k}{\underset{v}{=}} 2^{2\alpha'+v-3/2}\, \Gamma(\alpha')\, \Gamma(\alpha'+v)\pi^{-1/2} \\ &\times p^{3/2-v-2\alpha'} F_3\left(\alpha, \alpha', \beta, \alpha'+v; \gamma; a, \frac{4b}{p^2}\right) \end{aligned}$$

जबकि $\quad R(\alpha')>0,\ R(2\alpha'+v-\tfrac{1}{2})>0,\ R(p)>0>2\, R(b^{1/2}).$

(3·4) एक परिचित फल [2, पृ० 223(16)] देता है, यदि $v=\frac{1}{2}$.

इसी प्रकार (3·2) और [2, पृ० 222 (6)]

$$(3.5) \qquad t^{\alpha-1}\phi_3(\beta, \gamma; at, b) \doteqdot \Gamma(\alpha)p^{1-\alpha}\Xi_2\left(\alpha, \beta, \gamma; \frac{a}{p}, b\right)$$

$R(\alpha)>0,\ R(p)>0>R(a)$

को पार्सेवल गोल्डस्टाइन प्रमेय [4, पृ० 105] में प्रयुक्त करके उस समाकल को जिसमें Ξ_2 हो का मूल्यांकन एक ज्ञात फल [2, पृ० 223(15)] द्वारा करने पर, तथा कुछ सरल करने पर हमें

$$(3.6) \quad t^{2\beta'+v-3/2}\phi_3(\beta, \gamma; a, bt^2) \overset{k}{\underset{v}{=}} 2^{\beta'+v-3/2}\Gamma(\beta')\,\Gamma(\beta'+v)\pi^{-1/2}\,p^{3/2-v-2\beta'} \Xi_1\left(\beta, \beta', \beta'+v, \gamma; \frac{4b}{p^2}, a\right)$$

प्राप्त होता है, जबकि $R(\beta')>0,\ R(p)>2|R(b^{1/2})|$ और $R(2\beta'+v-\frac{1}{2})>0$

(3.6) एक परिचित फल देता है, [2, पृ० 223 (8)] यदि $v=\frac{1}{2}$

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक मालवीय क्षेत्रीय अभियांत्रिक महाविद्यालय के डा० पी० एन० राठी का आभारी है, जिन्होंने अपने बहुमूल्य सुझावों से लाभान्वित किया ।

निर्देश

1. बुर्चनाल, जे० एल० । **क्वार्ट० जर्न० मैथ०** (आक्सफोर्ड), 1942, **13**, 90-106 ।

2. एर्डेल्यी, ए० तथा अन्य । **टेबुल्स आफ इण्टेग्रल ट्रान्सफार्म्स**, भाग 1, **मैक-ग्राहिल, न्यूयार्क**, 1954 ।

3. एपल, पी० और केम्पे डी फेरिट, जे० । *Fonctions hypergeometriques et hyperspheriques Polynomes d' Hermite, Gauthir-Villars, Paris* 1(926) ।

4. गोल्डस्टाइन, एस० । **प्रोसी० लन्दन मैथ० सोसा०**, 1932, **34**, 103-125 ।

5. राठी, सी० बी० । **प्रोसी० नेश० इन्स्टीच्यूट साइं० इंडिया**, 1955, **21-A**, 382-393 ।

6. मल्लू, एच० बी० । Ph. D. Thesis, **जोधपुर विश्वविद्यालय** ।

7. माइजर, सी० एस० । **प्रोसी० कान० नेडर० एकेड० वान वेट**, 1940, **43**, 599-608 ।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
1966, **9**, 133-141

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 133-141

लैंथेनाइड तत्वों के कार्बनिक यौगिक-भाग 10

(प्रेजियोडिमियम के ब्रोमाइड-ऐल्काक्साइड)

एस० एन० मिश्र

रसायन विभाग, जोधपुर विश्वविद्यालय, जोधपुर

[प्राप्त—मार्च 28, 1966]

सारांश

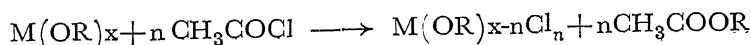
प्रेजियोडिमियिम आइसो प्रोपाक्साइड, नार्मल और तृतीयक ब्यूटाक्साइड की ऐसीटिल ब्रोमाइड से अभिक्रियाएँ बेन्जीन में की गई हैं, जिससे बेन्जीन में अविलेय निम्न प्रकार के यौगिक प्राप्त हुये— $Pr\,Br\,(OR)_2$, $Pr\,Br_2\,(OR)$ और $PrBr_3.CH_3\,COOR$ (जहाँ R $C_3H_7{}^i$ या $C_4H_9{}^n$ अथवा $C_4H_9{}^t$ है)। ये ब्रोमाइड ऐल्काक्साइड आइसोप्रापेनाल के साथ पश्चवहन करने पर विलेय हैं। एस्टर से प्रेजियोडिमियम की अभिक्रिया से $PrCl_3.CH_3COOR$ के प्रकार के क्रियाफल प्राप्त होते हैं।

Abstract

Organic compounds of lanthanide elements Part X. Bromide-alkoxides of praseodymium. *By* S. N. Misra, Chemical Laboratories, University of Jodhpur, Jodhpur (India).

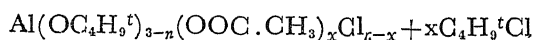
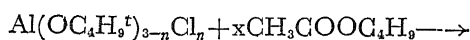
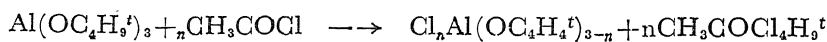
The reactions of praseodymium isopropoxide, normal and tertiary butoxide with acetyl bromide have been carried out in benzene resulting in the isolation of benzene insoluble products of the type $PrBr(OR)_2$, $PrBr_2(OR)$ and $PrBr_3.CH_3COOR$ (where R is $C_3H_7{}^i$ or $C_4H_9{}^n$ or $C_4H_9{}^t$). These bromide alkoxides are soluble in refluxing isopropanol. The reaction of praseodymium chloride with ester yields products of the type $PrCl_3.CH_3COOR$.

ऐसिटिल क्लोराइड के साथ ऐलुमीनियम[1], जिरकोनियम[2] और टाइटैनियम[3] ऐल्काक्साइड की अभिक्रियाओं पर पर्याप्त कार्य हो चुका है। प्राथमिक तथा द्वितीयक ऐल्काक्साइड के साथ अभिक्रियाएँ सरल युग्म अपघटन की रीति से होती हैं:

$$M(OR)x + n\,CH_3COCl \longrightarrow M(OR)x\text{-}nCl_n + nCH_3COOR$$

परन्तु उनके तृतीयक ब्यूटाक्साइड के साथ अभिक्रियाएं एक भिन्न रीति से होती हैं। उदाहरणार्थ ऐलमीनियम तृतीयक ब्यूटाक्साइड की ऐसीटिल क्लोराइड के साथ अभिक्रियाओं में पहले एक मोनोक्लोराइड डाइटर्शियरी ब्यूटाक्साइड बनता है, परन्तु बाद में अभिक्रियाएँ अति मन्द हो जाती हैं। तृतीयक ऐल्काक्साइड के आचरण में इस विभिन्नता का कारण पहले त्रिविम विन्यासी बाधा (steric hindrance) समझा जाता था। निकट वर्तमान में मिश्र तथा मेहरोत्रा[4] ने यह तर्क दिया है कि जैसे जैसे तृतीयक ब्यूटाक्साइड समूह क्लोरीन परमाणु के द्वारा प्रतिस्थापित होते जाते हैं, त्रिविम विन्यासी बाधा को वास्तव में घटता जाना चाहिए। परन्तु इन अभिक्रियाओं में ऐसा प्रतीत होता है कि प्रथम उत्पन्न ऐलुमीनियम क्लोराइड डाइ तृतीयक ब्यूटाक्साइड तृतीयक ब्यूटिल ऐसीटेट से अभिक्रिया करने लगता है जिसके फलस्वरूप ऐलुमीनियम-क्लोराइड बन्ध ऐलुमीनियम ऐसीटेट बन्ध से प्रतिस्थापित हो जाते हैं :

$$Al(OC_4H_9^t)_3 + {}_nCH_3COCl \longrightarrow Cl_nAl(OC_4H_4^t)_{3-n} + nCH_3COCl_4H_9^t$$

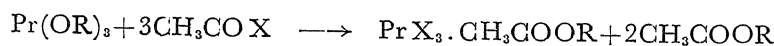
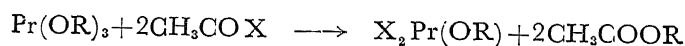
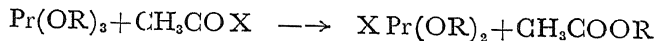
$$Al(OC_4H_9^t)_{3-n}Cl_n + xCH_3COOC_4H_9 \longrightarrow$$

$$Al(OC_4H_9^t)_{3-n}(OOC.CH_3)_xCl_{n-x} + xC_4H_9^tCl$$

जहाँ $n=1,2$ या 3 और $x=3$

निम्न प्रेक्षण अति रोचक है कि ऐसिटिल क्लोराइड तथा ऐसीटिल ब्रोमाइड के साथ प्रेजियोडिमियम ऐल्काक्साइड (तृतीयक ब्यूटाक्साइड सहित) की अभिक्रियाएँ बिल्कुल सरल रूप से होती हैं, और इन अभिक्रियाओं को निम्न समीकरणों से प्रगट किया जा सकता है :—

$$Pr(OR)_3 + CH_3COX \longrightarrow XPr(OR)_2 + CH_3COOR$$

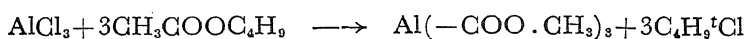
$$Pr(OR)_3 + 2CH_3COX \longrightarrow X_2Pr(OR) + 2CH_3COOR$$

$$Pr(OR)_3 + 3CH_3COX \longrightarrow PrX_3.CH_3COOR + 2CH_3COOR$$

सभी अभिक्रियाएं ऊष्माक्षेपी पाई गईं तथा बेन्जीन के माध्यम में सम्पन्न हुईं। मुक्त ऊष्मा की मात्रा अम्ल हैलाइड की सान्द्रता के साथ बढ़ती जाती है और तृतीयक ब्यूटाक्साइड की अभिक्रियाएं आइसोप्रोपाक्साइड तथा नार्मल ब्यूटाक्साइड की अपेक्षा कम ऊष्माक्षेपी हैं। ये अभिक्रियाएँ बिना गरम किये ही पूर्ण होती प्रतीत होती हैं, परन्तु पूर्णता का निश्चय कर लेने के लिये इन्हें आधे घंटे तक पश्चवहन किया गया।

ये ब्रोमाइड ऐल्काक्साइड एस्टर अणु से योग करने की एक बढ़ती हुई प्रवृत्ति प्रदर्शित करते हैं। उदाहरणार्थ $PrBr(OR)_2$ में एस्टर का अणु संयुक्त होता नहीं प्रतीत होता। इसे सरलता से समझा जा सकता है क्योंकि एक अधिक विद्युत ऋणात्मक ब्रोमाइड मूलक द्वारा ऐल्काक्साइड समूह के प्रतिस्थापन से

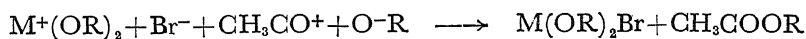
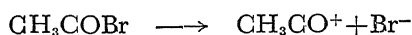
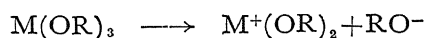
प्रेजियोडिमियम परमाणु के गिर्द इलेक्ट्रान घनत्व घट जायेगा, तथा कार्बनिक एस्टर अणु से दाता बन्ध स्वीकार करने की प्रवृत्ति बढ़ जायेगी। सभी ब्रोमाइड ऐल्काक्साइड बेन्जीन में अविलेय हैं, परन्तु आइसो प्रोपेनाल के साथ पश्चवहन करने से विलेय हो जाते हैं, और फिर उससे क्रिस्टलित किये जा सकते हैं। अतः ऐसा प्रतीत होता है कि अणु में विद्युत ऋणात्मक ब्रोमाइड मूलक के प्रवेश से वे पर्याप्त रूप से विद्युत संयोजक हो जाते हैं जिसके फलस्वरूप बेन्जीन में अविलेय हो जाते हैं।

प्रेजियोडिमियिम ऐल्काक्साइड तथा ऐसीटिल ब्रोमाइड की अभिक्रियाओं से $PrBr_3.CH_3COOR$ की सहज प्राप्ति से यह प्रगट है कि इनमें पार्श्व अभिक्रियाएं नहीं होतीं। प्रेजियोडिमियम क्लोराइड तथा आइसोप्रोपिल, नार्मल और तृतीयक ब्यूटिल ऐसीटेट की अभिक्रियाओं से निम्न प्रकार के क्रियाफल प्राप्त हुये--$PrCl_3 . CH_3COOR (R = C_3H_7,$ या $C_4H_9{}^n$ या $C_4H_9{}^t)$। यहाँ पर इस बात की चर्चा करना उपयुक्त होगा कि इसके विपरीत ऐलुमीनियम ट्राइक्लोराइड की तृतीयक ब्यूटिल ऐसीटेट के साथ बड़ी तीव्र अभिक्रिया होती है और अन्त में ट्राइ ऐसीटेट प्राप्त होता है।

$$AlCl_3 + 3CH_3COOC_4H_9 \longrightarrow Al(-COO.CH_3)_3 + 3C_4H_9{}^tCl$$

ब्रैडले, हलीम और वार्डला[2] ने धात्विक ऐल्काक्साइड और अम्ल हैलाइड की अभिक्रियाओं में दो प्रकार के आयन तथा मूलकों के परस्पर विनिमय की क्रियाविधियों (mechanism) के संभावना की विवेचना की है। उनके अत्यधिक विद्युत धनात्मक स्वभाव के कारण (जो कि ऐल्काक्साइड[6] के एकलक प्रकृति से प्रगट है) प्रेजियोडिमियम के ऐल्काक्साइड (तृतीयक ब्यूटाक्साइड सहित) में आयनी क्रियाविधि अधिक युक्तसंगत प्रतीत होती है।

$$M(OR)_3 \longrightarrow M^+(OR)_2 + RO^-$$

$$CH_3COBr \longrightarrow CH_3CO^+ + Br^-$$

$$M^+(OR)_2 + Br^- + CH_3CO^+ + O^-R \longrightarrow M(OR)_2Br + CH_3COOR$$

इस सरल क्रियाविधि से इस बात की गुणात्मक व्याख्या हो जाती है कि प्रेजियोडिमियम के तृतीयक ऐल्किल समूह की अभिक्रिया में द्वितीयक तथा प्राथमिक की अपेक्षा $(+I)$ प्रभाव अधिक क्यों है। अतः ऐल्काक्साइड अधिक संयोजकता प्रदर्शित करेंगे ज्यों-ज्यों कार्बन श्रृंखला अधिक शाखित होती जायेगी। ऐलुमीनियम तथा टाइटैनियम में यह प्रभाव इतना अधिक महत्वपूर्ण हो सकता है कि वह उसके तृतीयक ब्यूटाक्साइड की अभिक्रिया विधि ही परिवर्तित कर दे। प्रेजियोडिमियम तृतीयक ब्यूटाक्साइड की अभिक्रिया में कोई परिवर्तन न होने का कारण उसका अधिक विद्युत धनात्मक स्वभाव है।

प्रयोगात्मक

उपकरण :—वही उपकरण प्रयुक्त हुए, जिनकी चर्चा पहले के कार्य[6–7] में की जा चुकी है।

सामग्री :—प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड सोडियम आइसो-प्रोपाक्साइड विधि[8] के द्वारा तैयार किया गया। नार्मल तथा तृतीयक ब्यूटाक्साइड प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड[9] के ऐल्कोहालीय अपघटन के द्वारा तैयार किये गये। प्रयोग के पहले ऐसीटिल ब्रोमाइड (बी डी एच/ए० आर) आसवित किया गया।

वैश्लेषिक :—प्रेजियोडिमियम का अनुमापन आक्जीनेट के रूप में किया गया। आइसोप्रोपाक्साइड का निश्चयन क्रोमेट[10] से आक्सीकृत कर के किया गया।

बेन्जीन की उपस्थिति में प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड और ऐसीटिल ब्रोमाइड की अभिक्रिया (आणविक अनुपात 1 : 1) :—

बेन्जीन (66 ग्राम) में ऐसीटिल ब्रोमाइड (0·492 ग्राम) के विलयन में प्रेजियोडिमियम आइसो-प्रोपाक्साइड (1·231 ग्राम) मिलाने से एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया हुई तथा एक हरा अवक्षेप पृथक हो गया। अभिक्रिया मिश्रण को ठण्डा करके खूब हिलाया गया, और फिर आधे घंटे तक पश्चवाहक के साथ गरम किया गया। तब इसे छान लिया गया, और प्राप्त हरा ठोस पदार्थ न्यूनीकृत दाब पर कमरे के ताप पर ही सुखा लिया गया, (प्राप्ति 1·36 ग्राम)। क्रियाफल को आइसोप्रोपेनाल से क्रिस्टलित किया गया।

प्राप्त :—Pr, 41·72; Br, 23·60; $OC_3H_7{}^i$, 31·08%

$PrBr(OC_3H_7{}^i)_2$ के अनुसार

गणित :— Pr, 41·56; Br, 23·56; $OC_3H_7{}^i$, 34·86%

संक्षेपन के लिये प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड, नार्मल और तृतीयक ब्यूटाक्साइड को ऐसीटिल ब्रोमाइड के साथ अभिक्रियाएं सारणी 1-3 में प्रदर्शित हैं।

प्रेजियोडिमियम क्लोराइड और आइसोप्रोपिल ऐसीटेट की अभिक्रिया :—

अजल प्रेजियोडिमियम क्लोराइड (2·431 ग्राम) में आइसो प्रोपिल ऐसीटेट (18·8 ग्राम) मिलाया गया, जिससे एक ऊष्माक्षेपी अभिक्रिया हुई। अभिक्रिया मिश्रण को पश्चवाहित किया गया जिससे मातृद्रव से एक हरा क्रिस्टलीय पदार्थ पृथक हुआ। इन क्रिस्टलों को कमरे के ताप पर न्यूनीकृत दाब पर सुखाया गया। (प्राप्ति 3·4 ग्राम)।

प्राप्त :—Pr, 40·46; Cl, 29·99%। $PrCl_3 . CH_3COOC_3H_7{}^i$ के अनुसार : Pr, 40·33; Cl, 30·41%।

प्रेजियोडिमियम क्लोराइड तथा एस्टरों की अभिक्रियाओं का संक्षेपन सारणी 4 में किया गया है।

सारणी 1

प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड की ऐसीटिल ब्रोमाइड के साथ अभिक्रियायें

प्रेजियोडिमियम आइसोप्रोपाक्साइड ग्राम में	ऐसीटिल-ब्रोमाइड ग्राम में	आणविक अनुपात	क्रियाफल का सूत्र प्रकृति और प्राप्ति ग्राम में	विश्लेषण % प्राप्त			विश्लेषण % गणित			टिप्पणी
				Pr	Br	C_3H_7O	Pr	Br	C_3H_7O	
1·232	0·492	1 :1	_r$(OC_3H_7^i)_2$ (1·36) बेन्जीन में अविलेय	41·72	23·60	31·08	41·56	23·56	34.86	आइसो-प्रोपेनाल से पुनः क्रिस्टलित
1·910	1·472	1 :2	$PrBr_2(OC_3H_7^i)$ 0.5$CH_3COOC_3H_7^i$ (2·46) बेन्जीन में अविलेय	34·43	39·00	12·40	34·30	38·91	12·48	,,
1·598	1·848	1 :3	$PrBr_3 . CH_3COOC_3H_7^i$ (2·40) बेन्जीन में अविलेय	29·35	48·90	...	29·18	49·65	...	,,
1·430	1·898	1 :73	$PrBr_3 . CH_3COOC_3H_7^i$ (2·28) बेन्जीन में अविलेय	29·00	49·00	...	29·18	49·65	...	

सारणी 2

प्रेजियोडिमियम नार्मल ब्यूटाक्साइड की ऐसीटिल ब्रोमाइड के साथ अभिक्रिया

प्रेजियोडिमियम नार्मल ब्यूटाक्साइड ग्राम में	ऐसीटिल ब्रोमाइड ग्राम में	आणविक अनुपात	क्रियाफलों का सूत्र, प्रकृति तथा प्राप्ति ग्राम में	विश्लेषण % प्राप्त		% गणित	
				Pr	Br	Pr	Br
1·5583	0·5025	1:1	$PrBr(OC_4H_9^n)_2$ 1·56 बेन्जीन में अविलेय हरा ठोस	38·50	21·17	38·38	21·22
1·197	0·8200	1:2	$PrBr(OC_4H_9^n)\ 0.5CH_3COOC_4H_9^n$ 1·46 बेन्जीन में अविलेय हरा ठोस	32·80	36·73	32·62	37·00
1·792	1·890	1:3	$PrBr_3.\ H_3COOC_4H_9^n$ 2·50 बेन्जीन में अविलेय हरा ठोस	28·00	47·92	28·30	48·16
1·0043	3·43	1:73	$PrBr_3CH_3COOC_4H_9^n$ 1·40 बेन्जीन में अविलेय हरा ठोस	28·03	8·05	428·30	48·16

सारणी 3

प्रेजियोडिमियम तृतीयक ब्यूटाक्साइड की ऐसीटिल ब्रोमाइड के साथ अभिक्रियायें

प्रेजिडिमियम तृतीयक ब्यूटाक्साइड ग्राम में	ऐसीटिल ब्रोमाइड ग्राम में	आणविक अनुपात	क्रियाफल का सूत्र, प्रकृति एंव प्राप्ति ग्राममें	विश्लेषण % प्राप्त Pr	विश्लेषण % प्राप्त Br	विश्लेषण % गणित Pr	विश्लेषण % गणित Br
1·223	0·420	1:1	$PrBr(OC_4H_9)_2$ हरा ठोस, बेन्जीन में अविलेय (1.23)	38·70	21·13	38·38	21·22
1·560	1·054	1:2	$PrBr_2(OC_4H_9)_2 0.5CH_3COOC_4H_9$ हरा ठोस, बेन्जीन में अविलेय (1.83)	32·91	36·64	32·62	37·00
2·057	2·11	1:3	$PrBr_3 . CH_3COOC_4H_9$ हरा ठोस, बेन्जीन में अविलेय (2.84)	28·10	48·00	28·30	48·16
[illegible]·083	1·304	1:73	$PrBr_3 . CH_3COOC_4H_9$ (1.48)	28·03	47·93	28·30	48·16

सारणी 4

प्रेजियोडिमियम क्लोराइड और एस्टर की अभिक्रिया

अभिक्रिया मिश्रण		क्रियाफलों का सूत्र	विश्लेषण % प्राप्त		% गणित	
			Pr	Br	Pr	Br
प्रेजियोडिमियम क्लोराइड	1·430 ग्रा०	$PrCl_3.CH_3COOC_3H_7$	40·64	29·98	40·33	30·31
आइसो प्रोपिल ऐसीटेट	18·64 ,,	2·13 हरा क्रिस्टलीय ठोस				
प्रेजियोडिमियम क्लोराइड	1·584 ,,	$PrCl_3 . CH_3COOC_4\overset{n}{H_9}$	38·53	28·78	38·77	29·26
नार्मल ब्यूटिल ऐसीटेट	16·94 ,,	2·40 हरा क्रिस्टलीय ठोस				
प्रेजियोडिमियम क्लोराइड	1·405 ,,	$PrCl_3 . CH_3COOC_4\overset{t}{H_9}$	38·80	28·70	38·77	29·26
वतीयक ब्यूटिल ऐसीटेट	21·87 ,,	2·10 हरा क्रिस्टलीय ठोस				

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा० आर० सी० मेहरोत्रा, एफ० एन० आई०, प्रोफेसर एंव अध्यक्ष, रसायन विभाग, राजस्थान विश्वविद्यालय, जयपुर के प्रति सतत प्रोत्साहन तथा अमूल्य पथ प्रदर्शन के लिए अत्यन्त कृतज्ञ है। वह डा० आर० एन० कपूर, रीडर, रसायन विभाग जोधपुर विश्वविद्यालय, जोधपुर के प्रति भी उनके सहायक सुझावों के लिये कृतज्ञ है। लेखक डा० आर० सी० कपूर, प्रोफेसर एवं अध्यक्ष, रसायन विभाग, जोधपुर विश्वविद्यालय, जोधपुर के प्रति भी आवश्यक सुविधायें प्रदान करने के हेतु अपना आभार प्रदर्शित करता है।

निर्देश

1. मेहरोत्रा आर० के०, और मेहरोत्रा आर० सी०। **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०,** 1962, **39,** 23।

2. ब्रैडले डी० सी०, एल-हलीम ई० एम०, मेहरोत्रा आर० सी०, और वार्डला डब्लू०। **जर्न० केमि० सोसा०,** 1952, 4609।

3. ब्रैडले डी० सी०, हैनाक डी० सी० और वार्डला डब्लू०। **वही,** 1952, 2772।

4. मिश्र आर० ए० और मेहरोत्रा आर० सी०। **कैनेडि० जर्न० केमि०,** 1964, **42,** 717।

5. मिश्र एस० एन०, मिश्र टी०, एन० और मेहरोत्रा आर० सी०। **इण्डि० जर्न० केमि०,** (प्रेस में)।

6. वही। **जर्न० इनार्ग० न्यूक्लि० केमि०,** 1963, **25,** 198, 201; 1965, **27,**105।

7. वही। **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०,** 1965, **42,**।

8. मिश्र एस० एन०, मिश्र टी० एन०, कपूर आर० एन० और मेहरोत्रा आर० सी०। **केमिस्ट्री और इण्डस्ट्री,** 1963, 120।

9. मिश्र एस० एन०, मिश्र टी० एन० और मेहरोत्रा आर० सी ०। **इण्डि० जर्न०केमि०** (प्रेस में)।

10. ब्रैडले डी० सी० और वार्डला डब्लू०। **जर्न० केमि० सोसा०,** 1950, 3450।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
1966, **9**, 143-146

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 143-146

आत्मव्युत्क्रम फलन

वी० वी० एल० नरसिंह राव, हैदराबाद

[प्राप्त—जुलाई 29, 1966]

इस अभिपत्र में यह सिद्ध किया गया है कि कोई फलन हेंकेल परिवर्त में आत्मव्युत्क्रम होने पर उस फलन का परिणामी अष्टि हो सकता है ।

Abstract

On self reciprocal functions. *By* V. V. L. Narsingha Rao, Reader in Mathematics, Bholakpur, Secunderabad, Andhra Pradesh.

It has been proved that any function on being reciprocal in Hankel transform becomes a resultant kernel of the function.

हम उस फलन $f(x)$ को Ru कहते हैं जिसे

$$f(x)-\int_0^\infty \mathcal{J}_\mu(xy)\, f(y)\sqrt{(xy)}\, dy, \quad \ldots \quad (1.1)$$

सूत्र द्वारा व्यक्त किया जाता है, जिसमें $\mathcal{J}_\mu(x)$ एक बेसिल फलन है । यदि $\mu=\frac{1}{2}$ और $-\frac{1}{2}$ तो $f(x)$ को क्रमशः R_s और R_c लिखते हैं ।

व्हिटेकर और वाट्सन (5) ने सिद्ध किया है कि

$$\int_0^\infty \mathcal{J}_{\alpha-\beta}(x)\, \mathcal{J}_\gamma(t\sqrt{(x)}\, t^{(\alpha+\beta-\gamma)}dt$$

$$=\frac{\Gamma(\alpha)\, x^{\gamma-1/2}}{2^{\gamma-\alpha-\beta}\,\Gamma(1-\beta)\,\Gamma(\gamma)}\times {}_2F_1(\alpha,\beta;\gamma;x). \quad \ldots \quad (1.2)$$

x के स्थान में x^2 लिखने से

$$\int_0^\infty \frac{J_{\alpha-\beta}(t)}{t^{\alpha-\beta+1/2}} J_{(\gamma-1)}(xt)(xt)^{2\alpha-\gamma+1/2}\,dt$$

$$= \frac{\Gamma(\alpha)\, x^{2\alpha-1/2}}{2^{\gamma-\alpha-\beta}\,\Gamma(1-\beta)\,\Gamma(\gamma)} \times {}_2F_1(\alpha, \beta; x^2) \quad \ldots \quad (1.3)$$

प्राप्त होगा ।

मैंने[4] एक पिछले अभिपत्र में सिद्ध किया है कि फलन

$$\frac{J_\mu(a_1 x)\, J_\nu(a_2 x) \quad \ldots\ldots \quad J_k(a_\nu x)}{x^{\mu+\nu+ \quad \ldots\ldots \quad +k+1/2}} \quad \ldots \quad (1.4)$$

R_1 है, जिसमें

$$a_1,\ a_2,\ \ldots\ a_\mu \geqslant 0,$$

और

$$\mu,\ \nu,\ \ldots\ k \geqslant 0.$$

अतएव $n=1$ और $\mu=(\alpha-\beta)$ लिखने पर

$$\frac{J_{(\alpha-\beta)}(x)}{x^{\alpha-\beta+1/2}}, \quad \ldots \quad (1.5)$$

प्राप्त होगा जो R_1 है। इसके अतिरिक्त ब्रजमोहन[1] ने सिद्ध किया है कि अष्टि

$$x^{\nu/2}\, J_{1+\nu/2}(x), \quad \ldots \quad (1.6)$$

R_1 से R_2 में परिवर्त करता है। अतएव

$$\left.\begin{aligned} \frac{v}{x} &= 2\alpha-\gamma+\tfrac{1}{2}, \\ \text{और} \quad \frac{1+\nu}{2} &= \gamma-1, \end{aligned}\right] \quad \ldots \quad (1.7)$$

होने पर हमें

$$\left.\begin{aligned} \nu &= 2\alpha-1, \\ \text{और} \quad \alpha+1 &= \gamma. \end{aligned}\right| \quad \ldots \quad (1.8)$$

प्राप्त होगा। अतएव (1.3), (1.5), (1.6) और (1.8) से हमें

$$x^{\alpha+1/2}{}_2F_1\left(\frac{\alpha+1}{2}, \beta; \frac{\alpha+3}{2}; x^2\right), \quad . \quad . \quad . \quad (1.9)$$

फलन प्राप्त होगा तो R_α है। $\beta=\dfrac{\alpha+3}{2}$ होने पर यह विदित होता है कि फलन

$$\frac{x^{\alpha+1/2}}{1-x^2}, \quad . \quad . \quad . \quad (1.10)$$

R_α है, यदि $x<1.$

ब्रजमोहन[2] ने यह भी सिद्ध किया है कि फलन

$$\frac{x^{\mu+1/2}}{(1-x^2)^{1+\mu/2+\nu/2}}, \quad . \quad . \quad . \quad (1.11)$$

परिणामी अष्टि होता है।

$\nu=-\mu$, होने पर (1.11) में दिया फलन

$$\frac{x^{\mu+1/2}}{(1+x^2)} \quad . \quad . \quad . \quad (1.12)$$

होता है। अतएव (1.10) और (1.12) से हम देखते हैं कि फलन

$$\frac{x^{\mu+1/2}}{(1-x^2)} \quad . \quad . \quad . \quad (1.13)$$

आत्मव्युत्क्रम होने पर अष्टि भी होता है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक डा॰ बृजमोहन का आभारी है जिन्होंने इस कार्य का निर्देशन किया है।

निर्देश

1. बृज मोहन। जर्न॰ बनारस हिंन्दू यूनिवर्सिटी, रजत जयन्ती अंक 1942, पृ॰ 134-137।

2. वही। **बुलेटिन अमे० मैथ० सोसा०**, 1940, **46,** 466-468 ।

3. हार्डी, जी० एच० तथा टिश्मार्श, ई० सी०। **क्वार्ट० जर्न० मैथ०** (आक्सफोर्ड), 1930, **1,** 146-231 ।

4. राव, वी० वी० एल०। **विज्ञान परिषद् अनु० पत्रिका,** 1965, **8,** 31-33 ।

5. व्हिटेकर, ई० टी० तथा वाट्सन, जी० एन। "A Course of Modern Analysis' (**कैम्ब्रिज**) 1915, पृ० 378 ।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
1966, **9**, 147-152

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 147-152

ऐलेंगियम लामार्की के जड़ की छाल से एक सेरिल ऐल्कोहाल तथा एक मोम की प्राप्ति

आर० के० शर्मा तथा पी० सी० गुप्त

रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—जुलाई १४, १९६६]

सारांश

ऐलेंगियम लामार्की की जड़ों की छाल से ऐल्कलायडीय क्षारकों को पृथक करने के पश्चात्, उसके ऐल्कोहालीय निष्कर्ष से एक श्वेत निक्षेप तथा एक हल्के भूरे रंग का मोम प्राप्त हुआ। श्वेत यौगिक का गलनांक 78°, तथा आणविक सूत्र $C_{26}H_{54}O$ है, इसके ऐसीटिल व्युत्पन्न का गलनांक 64-65° है, तथा यह एक प्रकार का सेरिल ऐल्कोहाल सिद्ध हुआ है। हल्के भूरे मोम का गलनांक 46°, अम्ल मान 7·2, साबुनीकरण मान 145·2, आइ० वी० (हनुस) 60·4 निकला तथा उसमें असाबुनीकृत पदार्थ 16·8%, मिरिस्टिक अम्ल 6·73%, पामीटिक अम्ल 9·36%, ओलीक अम्ल 25·8%, लिनोलीक अम्ल 3·7% तथा रेजिन अम्ल 2·3% (कुल अम्लों के भार के आधार पर) उपस्थित हैं। ऐल्कोहालीय घटकों में मिरीसिल ऐल्कोहाल (प्राथमिक ऐल्कोहाल) तथा कुछ स्टेराल पाये गये, जिनमें से स्टिग्मा स्टेराल, सिटोस्टेराल तथा बीटा-सिटोस्टेराल की पहचान असाबुनीकृत पदार्थ में की गई।

Abstract

A ceryl alcohol and a wax from the root bark of Alangium lamarckii. *By* R. K. Sharma and P. C. Gupta, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India.

After the separation of alkaloidal bases from the root bark of Alangium lamarckii, the alcoholic extract yielded a white deposit and a light brown wax. The white compound, m.p. 78°, having the molecular formula $C_{26}H_{54}O$, acetyl derivative, m.p. 64-65°, has been found to be one of the ceryl alcohols. The light brown wax, m.p. 46°, has acid value, 7·2; sap. value., 145·2; I.V. (Hanus), 60·4; non saponifiable matter, 16·8%; myristic acid, 6·73%; palmitic acid, 9·36%; oleic acid 25·8%; linoleic acid, 3·7% and resin acids 2·3% (on the weight of total acids). The alcoholic components have been found to be myricyl alcohol (primary alcohol) and sterols among which stigma-sterol, sitosterol and β-sitosterol were detected in the non-saponifiable matter.

ऐलेंगियम लामार्की (प्राकृतिक वंशावली :––ऐलेंगियेशी) एक प्रसिद्ध देशी औषधीय पौदा[1] है। पूर्व कार्यकर्ताओं ने ऐलेंगियम लामार्की की जड़ों[2–7] की छाल तथा बीजों से समय-समय पर विभिन्न क्रिस्टलीय तथा अक्रिस्टलीय ऐल्कलायड को पृथक करने की घोषणा की है। अभी हाल में इसके ऐल्कलायडी क्षारकों के शरीर-क्रियात्मक सक्रियता की भी परीक्षा[8] की गई है।

प्रस्तुत प्रपत्र में इसके जड़ों की छाल के ऐल्कोहालीय निष्कर्ष से एक श्वेत यौगिक तथा एक भूरे मोम की प्राप्ति का वर्णन किया गया है। श्वेत पदार्थ ऐल्कोहालीय हाइड्राक्सिल समूह का सेरिक अमोनियम नाइट्रेट परीक्षण देता है, तथा उससे एक मोनो ऐसीटिल व्युत्पन्न प्राप्त होता है। छूने में यह एक वसा के समान है और सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ लाल रंग तथा सान्द्र क्षार के साथ पीला रंग देता है। यह यौगिक एक सेरिल ऐल्कोहाल सिद्ध हुआ जिसकी पुष्टि इसके गलनांक तथा शुद्ध सेरिल ऐल्कोहाल और इसके इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रम की तुलना से होती है।

श्वेत निक्षेप तथा ऐल्कलायडी क्षारकों को पृथक करने के पश्चात् भूरे मोम की परीक्षा उसके वसा अम्लों के संघटन तथा ऐल्कोहालीय घटकों के लिये की गई। असाबुनीकृत पदार्थ में भी वही स्टेराल प्राप्त हुये जो इसके ऐल्कोहालीय घटकों में उपस्थित हैं।

प्रयोगात्मक

जड़ की छालों को प्रोलियस द्रव से निष्कर्षण के पश्चात् उसे गरम एथानाल से पूर्णतया निष्कर्षित किया गया। निष्कर्ष को ठंडा करने पर पेंदी में एक सफेद पदार्थ का निक्षेप मिला। **अवशिष्ट** पदार्थ को छान कर एथानाल से धोया गया, तथा गरम एथानाल से उसका पुनः क्रिस्टलन किया गया, जिससे एक श्वेत यौगिक (गलनांक 78°) प्राप्त हुआ (इस यौगिक में C =81·72%, H=13·94%, तथा अणु भार (रैस्ट की विधि) 390 मिले; सूत्र $C_{26}H_{54}O$ के अनुसार C=81·67%, H =14·15% तथा अणु भार 382 होना चाहिये)।

ऐसीटिल व्युत्पन्न :

इसे पदार्थ (20 मि० ग्रा०) को ऐसीटिक एनहाइड्राइड (1 मिली०) तथा संगलित सोडियम एसीटेट (200 मि०ग्रा०) के साथ पश्चवाही में 20 घंटे तक गरम करके और फिर पदार्थ को ठंडे पानी में उलट कर तैयार किया गया। फिर गरम एथानाल से इसका पुनः क्रिस्टलन किया गया। प्राप्त यौगिक का गलनांक 64-65° आया (इसमें एसीटिल-समूह =9·85% सूत्र $C_{26}H_{53}O$ के अनुसार 10·14% होना चाहिये)।

मोम का पृथक्करण एवं शोधन

श्वेत निक्षेप को पृथक करने के पश्चात् विलायक को आसवित करके निकाल दिया गया। अवशेष से क्षारकों को दूर कर देने के लिये उसे 2% हाइड्रोक्लोरिक अम्ल के द्वारा निष्कर्षित किया गया, तथा पानी से धोया गया। श्यान पदार्थ को कई बार पेट्रोलियम ईथर से (40-60° पर) निष्कर्षित किया गया, तथा

विलायक को आसवन के द्वारा निकाल दिया गया। इसका शोधन बेन्जीन में जन्तु चारकोल के द्वारा किया गया, जिससे एक भूरा मोम प्राप्त हुआ, जिसका गलनांक 46°; अम्ल मान, 7·2; साबुनीकरण मान, 145·2; आयोडीन मान (हनुस), 60·4; असाबुनीकरण पदार्थ 16·8% है।

मोम के साबुनीकरण के पश्चात्, असाबुनीकृत पदार्थ तथा वसा अम्लों को सामान्य विधियों से पृथक किया गया (मिश्रित वसा अम्ल, साबुनीकरण तुल्यांक, 267·4, तथा आयोडीन मान, 68·2)। मिश्रित अम्लों में द्रव अम्ल, (64·5%, साबुनीकरण तुल्यांक, 280·25; आयोडीन मान, 102·1) तथा ठोस अम्ल (85·5%, साबुनीकरण तुल्यांक, 244·6; आयोडीन मान, 3·4) उपस्थित हैं।

द्रव अम्लों की रासायनिक परीक्षा :

द्रव अम्लों का आक्सीकरण लैपवर्थ तथा मोट्राम[9] की विधि से किया गया, जिससे एक डाइहाइ-ड्राक्सी स्टीयरिक अम्ल, गलनांक 133°, तथा टेट्रा हाइड्राक्सी स्टीयरिक अम्ल, गलनांक 171°, प्राप्त हुये; अम्लों की प्रतिशतता जैमीसन बाघ्मन[11] द्वारा परिवर्द्धित ऐबनर और मुगेन्थैलर[10] की विधि से निकाली गई। ओलीक तथा लिनोलीक अम्लों की प्रतिशतता मिश्रित असंतृप्त अम्लों में क्रमशः 87·42, तथा 12·55 और कुल मिश्रित अम्लों में 56·39 तथा 8·1 पाई गई।

ठोस अम्लों की परीक्षा :

ठोस अम्लों को उनके मेथिल एस्टर में परिणत कर दिया गया। इस प्रकार प्राप्त मेथिल एस्टरों का निम्न सारणी 1 के अनुसार न्यूनीकृत दाब (10 मि०मी०) पर प्रभाजी आसवन किया गया।

प्रभाज	क्वाथनांक	मात्रा	साबुनीकरण तुल्यांक	आयोडीन मान	पहचाना अम्ल
1	165–170°	1·2 ग्राम	227·5	0·56	मिरिस्टिक अम्ल
2	170–175°	1·42 ,,	240·6	0·86	मिरिस्टिक तथा पामीटिक अम्ल
3	175–180°	2·23 ,,	256·2	0·75	पामीटिक अम्ल
4	अवशेष	0·04 ,,	—	—	—

मिश्रित अम्लों में मिरिस्टिक तथा पामीटिक अम्लों की प्रतिशतता क्रमशः 14·68 तथा 20·8 थी।

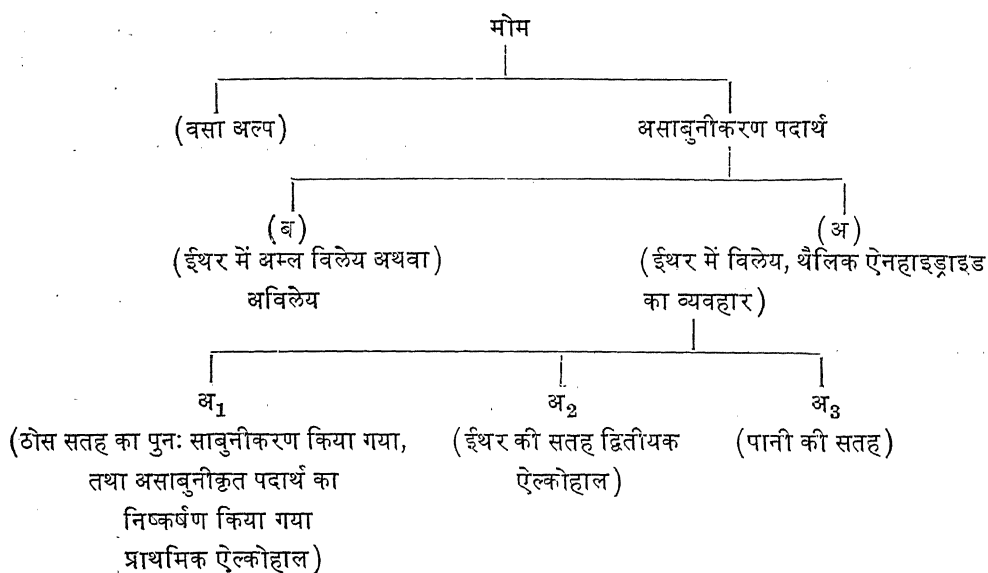
रेजिन अम्लों का अनुमापन :

मोम में उपस्थित रेजिन अम्लों का अनुमापन मैकनिकोल[12] की विधि से किया गया। रेजिन अम्लों की प्रतिशतता 2·3 आई।

इस प्रकार मोम के अम्लीय घटकों में मिरिस्टिक अम्ल, 6·73%; पामीटिक अम्ल, 9·36%; ओलीक अम्ल, 25·80%; लिनोलीक अम्ल, 3·72%; तथा रेजिन अम्ल, 2·3% (मिश्रित अम्लों में) पाये गये ।

ऐल्कोहालीय घटकों की परीक्षा

मोम से प्राप्त असाबुनीकृत पदार्थ (6·72 ग्राम) को चिब्नल तथा पाइपर[13] की विधि के अनुसार उपचारित किया गया ।

आरेखीय कार्य प्रणाली निम्नांकित है :

प्रभाज ब : गरम एथानाल से पुनः क्रिस्टलन करने से एक स्टेराल, गलनांक, 168-69°; ऐसीटेट का गलनांक, 141-42° ; प्राप्ति 0·5 ग्राम, प्राप्त हुआ । यह स्टिग्मा स्टेराल के समरूप पाया गया जिसकी पुष्टि इसके गलनांक तथा मिश्रित गलनांक के द्वारा की गई ।

प्रभाज $अ_1$: इस प्रभाज का एथानाल के द्वारा पुनः प्रभाजी क्रिस्टलन करने से दो यौगिक प्राप्त हुये :

(क) एक रंगहीन यौगिक, गलनांक 85-86°, प्राप्ति, 4·8 ग्राम।

(ख) एक श्वेत यौगिक, गलनांक 160-62°, प्राप्ति, 0·1 ग्राम।

यौगिक (क) मिरीसिल ऐल्कोहाल के समरूप पाया गया, इसके ऐसीटेट का गलनांक 68-69° आया। ऐसीटेट का साबुनीकरण तुल्यांक 482 पाया गया, जबकि मिरीसिल ऐल्कोहाल $C_{32}H_{64}O_2$ के लिये

गणनानुसार यह मान 480 है। इसमें C=82·54%, H=14·41%; अणुभार (रैस्ट), 450 आये; सूत्र $C_{30}H_{62}O$ के अनुसार C=82·19%; H=14·15%; अणुभार 438 होने चाहिये। यौगिक (ख) की मात्रा अल्प होने के कारण उस पर और कार्य न हो सका।

प्रभाज अ$_2$: इसका गरम एथनाल द्वारा पुनः क्रिस्टलन करने से रंगहीन तारों के समान क्रिस्टल मिले, जिनका गलनांक 132-133°; तथा ऐसीटेट का गलनांक 122-23° आया। यह साधारण सिटोस्टेराल सिद्ध हुआ और इसकी पुष्टि इसके गलनांक तथा मिश्रित गलनांक से की गई।

प्रभाज अ$_3$: इसे गरम एथानाल द्वारा पुनः क्रिस्टलित किया गया, जिससे श्वेत चमकीले क्रिस्टलीय पत्र मिले, जिनका गलनांक 134-35°; तथा ऐसीटेट का गलनांक 128° आया। यह प्रभाज बीटा-सिटो-स्टेराल के समरूप सिद्ध हुआ।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकों में से एक (आर० के० शर्मा) सी० एस० आई० आर०, भारत सरकार, नई दिल्ली के प्रति एक जूनियर रिसर्च फेलोशिप प्रदान करने के हेतु आभार प्रदर्शित करता है।

निर्देश

1. कीर्तिकार और बसु। — **इंडियन मेडिसिनल प्लान्ट्स, भाग 2,** द्वितीय संस्करण, पृष्ठ 1237।
2. सुब्बरत्नम और सिद्दीकी। — **जर्न० साइं० इण्ड० रिसर्च, इण्डिया,** 1956, **15ब,** 432।
3. बसु और गोडे। — **जर्न० इण्डि० केमि० सोसा०,** 1957, **34,** 629।
4. भाकुनी, डी० एस०, धर, एम० एम०, और धर, एम० एल०। — **जर्न० साइं० इण्ड० रिसर्च, इण्डिया,** 1960, **19ब,** 8।
5. बुड्ज़ीकीविज़, एच०, पक्राशी, एस० सी० और वारब्रगेन, एच०। — **टेट्राहेड्रान,** 1964, 399-408।
6. पक्राशी, एस० सी० और पार्थ पी० घोष-दस्तीदार। — **इण्डि० जर्न० केमि०,** 1964, **2,** 379।
7. पक्राशी, एस० सी०। — **वही,** 1964, **2,** 468।
8. दत्त, अमिय के० और पक्राशी, एस० सी०। — **एन० बायो० केमि० एक्सपे० इण्डि०,** (कलकत्ता), 1661, **21,** 10।

9. लैपवर्थ और मोट्राम। **जर्न० केमि० सोसा०**, 1925, **127,** 1928।

10. ऐबनर और मुगेन्थैलर। **केम० टेक० आयल्स एण्ड फैट्स, पंचम संस्करण** **1,** 537।

11. जेमीसन और बाघ्मन। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, 1920, **42,** 1197।

12. क्लाउन और कोलमैन्स। **क्वान्टीटेटिव केमिकल एनालिसिस,** 1944 **संस्करण**, पृष्ठ 421।

13. चिब्नल और पाइपर। **बायो० केमि० जर्न०**, 1931, **25,** 2095।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
1966, **9**, 153-156

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIK
1966, **9**, 153-156

मस्तरू का औषधि प्रभाव सम्बन्धी अध्ययन

एम० बी० मिश्र, जे० पी० तिवारी तथा एस० एस० मिश्र

फारमेकोलाजी विभाग, जी० यस० वी० यम० मेडिकल कालेज, कानपुर

[प्राप्त—जून 27, 1966]

सारांश

मस्तरू (Grangea maderaspatna poir) की जड़ों का जलीय निष्कर्ष रक्तचाप को थो
प्रभावित करता है और हृदयपेशी (Myocardium) को उत्तेजित करता है। यह श्वसन गति, उद
पेशी और फुफ्फुस पर कोई प्रभाव नहीं डालता है। इस निष्कर्ष के द्वारा कुमारी तथा गर्भवती चुहियों औ
स्त्रियों के गर्भाशय का संकोचन प्रभाव इस निष्कर्ष की विशेषता है।

Abstract

Pharmacodynamic studies of Grangea maderaspatana poir. *By* M.]
Mishra, J. P. Tewari and S. S. Mishra, Department of Pharmacology, G. S. V. M
Medical College, Kanpur.

The aqueous extract of the roots of Grangea maderaspatana poir has been found to possess an insignificant hypertensive effect. It is a moderate stimulant ‹ myocardium but has no action on respiration. It is spasmogenic to the smooth muscl of gut and moderate stimulant of uterus but devoid of any action on skeletal muscle.

गर्भाशय को प्रभावित करने वाली औषधियों के परीक्षण के कार्यक्रम[1-2] के अन्तर्गत मस्तरू (Grange maderaspatna poir) के मूलों के जलीय निष्कर्ष का परीक्षण किया गया। इस वनस्पति का वर्ण श्री चोपड़ा[3] ने किया है। यह वनस्पति कम्पोसिट (Family-composite) जाति की है और भारत वे प्रत्येक प्रान्त में पायी जाती है। इन पौधों की पत्तियों के जलीय निष्कर्ष का कुमारी चुहियों के विलग गर्भाशय पर प्रभाव का अध्ययन धवन और सक्सेना ने[4] किया है। यह निष्कर्ष गर्भाशय में संकोचन किया करता है इससे प्रभावित होकर इस औषधि के मूलों के जलीय निष्कर्ष का परीक्षण कुमारी और गर्भवती चुहियों तथ स्त्रियों के विलग गर्भाशय और कुतियों और स्वस्थाने गर्भाशय पर किया गया। कुमारी चुहियों की अपेक्ष गर्भवती चुहियों के गर्भाशय पर इस औषधि का प्रभाव अधिक होता है किन्तु स्त्रियों के गर्भाशय पर परिणाम अधिक उत्साहवर्धक मिले। इस कारण इस औषधि का प्रभाव रक्तचाप, श्वसन गति और आंत्रगति पर भ

देखा गया। इसके साथ ही उदर पेशी और फुफ्फुस पर भी अध्ययन किया गया किन्तु विशेष उल्लेखनीय परिणाम प्राप्त नहीं हुए। जलीय निष्कर्ष ऐलकोहालिक निष्कर्ष की अपेक्षा अधिक प्रभावशाली प्रतीत हुआ। इस कारण से जलीय निष्कर्ष का ही अध्ययन किया गया। वस्तुतः भारतीय चिकित्सा पद्धति में भी उष्ण जलीय निष्कर्ष का ही प्रयोग औषधि रूप में किया जाता है।

इन परिणामों के आधार पर यह कहा जा सकता है कि जलीय निष्कर्ष का प्रभाव गर्भाशय की संकोचन क्रिया को उत्तेजित करने में सहायक होता है और अन्य अंगों पर उस औषधि का कोई बुरा प्रभाव नहीं पड़ता है।

प्रयोगात्मक

शीतल जलीय निष्कर्ष का कोई उल्लेखनीय औषधि प्रभाव नहीं विदित हुआ अतएव गर्म जलीय निष्कर्ष के प्रभावों का अध्ययन किया गया है। निष्कर्ष मूलों से तिवारी[5] द्वारा प्रकाशित विधि से बनाया गया था। एक मिली० में औषधि की मात्रा 0·5 ग्राम थी।

मढ़क के हृदय पर :

मेढ़क के स्वस्थाने हृदय (heart in situ) में रिंगर घोल को बर्न[6] (Burn) की विधि द्वारा प्रभावित किया गया। औषधि का इंजेक्शन उस रबर नली में दिया गया जिसके द्वारा रिंगर का विलयन हृदय को जा रहा था। एक मिली० औषधि से हृदय की स्फूर्ति (tone) और संकोचन विस्तार बढ़ जाता है। हृदय की गति पर औषधि का कोई प्रभाव नहीं पड़ता है किन्तु दुगनी मात्रा से हृदय की गति एकाएक सिस्टोल (systole) में रुक जाती है। औषधि प्रभाव विमुक्त होने पर संकोचन क्रिया पुनः प्रारम्भ हो जाती है।

कुत्तों के रक्तचाप, श्वसनगति और आन्त्र गति पर प्रभाव :

औषधि का प्रभाव रक्त चाप, श्वसन गति और आन्त्र गति पर अध्ययन करने के लिये ५ से ७ कि० ग्रा० भार वाले अवारा नर और मादा कुत्तों पर प्रयोग किए गये। निम्बूटाल (Pentobarbitone sodium) को ३५ मि० ग्राम प्रति कि० ग्राम भार की मात्रा में उदर गुहा में इंजेक्शन देकर मूर्छित किया गया। रक्तचाप को ग्रीवा धमनी से पारदीय दाबमापी द्वारा नापा गया। श्वास नली में नलकी डालकर 'मेरी' तम्बूर से कीमोग्राफ की सहायता से श्वसन गति का लेखन काले पत्र पर किया गया। इंजेक्शन इन्ट्रोग्राफ द्वारा आन्त्र गति को भी लेखित किया गया। औषधि का इंजेक्शन फेमूरल शिरा द्वारा दिया गया था। 2 मिली० औषधि से अल्प मात्रा में रक्तचाप बढ़ता है किन्तु यह वृद्धि उल्लेखनीय नहीं थी। प्रिस्कोलीन (Priscoline) से यह प्रभाव रोका नहीं जा सका। औषधि की अन्य मात्राओं से भी प्रभाव पहिले जैसा ही होता है। ये परिणाम १० कुत्तों पर किये गये प्रयोगों पर आधारित हैं। बर्न की विधि द्वारा C_2 level पर स्पाइनल कर देने पर भी रक्तचाप कुछ बढ़ जाता है। सम्भवतः यह वृद्धि पेरीफेरल वासो कान्स्ट्रिक्शन (Peripheral vaso Constriction) के कारण ही होती है। औषधि श्वसन गति पर किसी प्रकार का प्रभाव नहीं डालती है किन्तु आन्त्र गति बढ़ जाती है।

खरगोश और गिनीपिग की विच्छिन्न आन्त्र गति पर प्रभाव :

खरगोश या गिनीपिग की विच्छिन्न आन्त्र (Jejuncum) को 20 मिली० वाले ऊष्मक (isolated organ bath) में टाईरोड घोल (Tyrode solution) की उपस्थिति में निलम्बित किया गया। इस घोल में प्रयोग काल में आक्सीजन प्रवाहित होती रही और घोल का ताप 35±1°C रखा गया था। संकोचन धुँवे से काले कागज पर लेखित किया गया। 1 मिली० औषधि से आन्त्र की स्फूर्ति (tone) और संकोचन विस्तार (amplitude of contraction) बढ़ता है। औषधि की अधिक मात्रा से भी इस प्रकार का प्रभाव विदित हुआ। किन्तु गिनीपिग की आन्त्र पर इस प्रकार का प्रभाव २ मिली० औषधि से प्राप्त हुआ। एट्रोपीन या हिस्टेमीन विरोधी (anti histaminics) औषधि से प्रभावित आन्त्र औषधि का प्रभाव नहीं रोका जा सका।

गिनीपिग के विच्छिन्न फुफ्फुस पर प्रभाव :

प्रौढ़ गिनीपिग के सिर पर चोट मार कर बेहोश किया गया और वक्ष को तुरन्त खोलकर फुफ्फुस को निकाल दिया गया। सालोमन और आटिज ने[7] की विधि द्वारा श्वास नली का रिंगर विलियन से प्रभावित किया गया। इस विलयन में आक्सीजन प्रवाहित थी। औषधि का इंजेक्शन श्वास नली में पड़ी नलकी के थोड़ा पीछे से दिया गया और पिस्टन रिकार्डर की सहायता से संकुचन को लेखित किया गया। यह औषधि श्वसन नली पर किसी प्रकार का प्रभाव नहीं डालती है।

मेढ़क की उदर पेशियों पर प्रभाव :

मेढ़क की उदर की सम्पूर्ण मांसपेशी को निकाल कर ऊष्मक में रिंगर घोल की उपस्थित में निलम्बित किया गया। इस विलयन में निरन्तर आक्सीजन गैस प्रवाहित की गयी और औषधि प्रभाव देखा गया। औषधि का मेढ़क की उदर मांसपेशी पर कोई प्रभाव नहीं हुआ। ऐसीटिल कोलीन से उत्पन्न आकर्ष पर भी औषधि का कोई प्रभाव नहीं होता।

(अ) चुहियों के गर्भाशय पर प्रभाव :

प्रीमेरीन औषधि 0·1 मि० ग्राम से प्रभावित कुमारी चुहियों को मार कर तुरन्त गर्भाशय को निकाल कर हार्न (horn of uterus) को 20 मिली० वाले ऊष्मक (isolated organ bath) में डेल के विलयन (Dale's solution) की उपस्थिति में निलम्बित किया गया। ऊष्मक का ताप 37° सें० पर स्थिर रखा गया और आक्सीजन गैस निरन्तर प्रवाहित की गयी। संकोचन का लेखन कीमोग्राफ से किया गया। 3 मिली० औषधि का प्रभाव कुमारी चुहियों के गर्भाशय पर बहुत ही उत्तम होता है किन्तु गर्भवती चुहियों के गर्भाशय पर केवल 1 मिली० औषधि का प्रभाव होता है। औषधि की अधिक मात्रा से प्रभाव भी अधिक होता है और संकोचन विस्तार भी बढ़ता है।

(ब) स्त्री गर्भाशय पर प्रभाव :

स्त्री गर्भाशय पर 4 मिली० औषधि देने पर प्रभाव दृष्टिगोचर होता है। अधिक मात्रा में औषधि देने पर अधिक प्रभाव देखा जाता है।

(स) कुत्तियों के गर्भाशय पर प्रभाव :

कुत्तियों के स्वस्थाने (in situ) गर्भाशय पर किसी मात्रा में प्रभाव नहीं पड़ता है।

निर्देश

1. मिश्र, एम० बी०, तिवारी, जे० पी० और वापर, एस० के०। — **लेबडेव जर्न० साइंस० टेक०**, 1965, **3**, 72। 1966, **4**, 55,
2. मिश्र, एम० बी० और तिवारी, जे० पी०। — **(स्वीकृत)**
3. चोपरा, आर० एन०, नायर, एस० एल० और चोपरा, आई० सी०। — **ग्लासरी आफ इन्डियन मेडिसिनल प्लान्ट**, एस० आई० आर०सी०, न्यू देहली प्रकाशन 1956, पृ० 127।
4. धवन, बी० एन० और सक्सेना, पी० एन०। — **इन्डि० जर्न० मेडि० रिस०**, 1958, **46**, 808।
5. तिवारी, जे० पी०, दत्ता, के० सी० और मिश्र, एस० एस०। — **लेबडेब जर्न० साइंस० टेक०**, 1964, **2**, 113।
6. बर्न, जे० एच०। — **प्रेक्टिकल फारमकोलाजी**, जे० एन्ड ए० चर्चिल प्रकाशन लिमिटेड, आक्सफोर्ड, 1952।
7. सलोमन, टी० तथा औटिन्जन, डब्लू० एन०। — **प्रोसी० सोसा० इक्सपेरी० बायोलाजी एन्ड मेडिसिन**, **25**, 692-95।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
1966, **9**, 157-164

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1966, **9**, 157-164

सार्वीकृत वेबर परिवर्त के कुछ समाकलन निरूपण

त्रिलोकी नाथ वर्मा

(डा० वृजमोहन द्वारा प्रेषित)

[प्राप्त—जुलाई 29, 1966]

सारांश

§ 1 फलन $g(x)$ का सार्वीकृत वेबर परिवर्त $f(x)$ निम्न समाकलन समीकरण द्वारा परिभाषित किया गया है

$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}E_\nu^\mu(xy)g(y)\,dy \qquad \ldots \quad (1.1)$$

जहाँ
$$E_\nu^\mu(x)=\frac{1}{\pi}\int_0^\pi (2\sin\theta)^\mu \sin(\nu\theta-x\sin\theta) \qquad \ldots \quad (1.2)$$

सार्वीकृत वेबर फलन है, जिसमें μ, ν मिश्रित संख्यायें हैं और $R(\mu+1)>0$. मैंने अपने पिछले शोधपत्रों में फलन (1.2) और परिवर्त (1.1) के विभिन्न गुणों का अध्यन किया है। इस शोध पत्र में परिवर्त (1.1) के कुछ समाकलन निरूपण अष्टि फलन को उसके समाकलन निरूपण द्वारा विस्थापित करके दिये गये हैं।

Abstract

Some integral representations of a generalised Weber transform *By* Triloki Nath Verma, K. K. Degree College, Etawah.

The generalised Weber transform $f(x)$ of a function $g(x)$ is defined by the integral equation

$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}E_\nu^\mu(xy)g(y)dy,$$

where

$$E_\nu^\mu(x)=\frac{1}{\pi}\int_0^\pi (2\sin\theta)^\mu \sin(\nu\theta-x\sin\theta)$$

in which μ, ν are complex numbers and $R(\mu+1)>0$, is generalised Weber function. In previous papers on this topic, I studied the various properties of the function (1.2) and those of the transform (1.1). The object of the present paper is to give some integral representations for the transform (1.1) by replacing the kernel function by its integral representations.

§ 2 **प्रमेय 1.**

यदि
$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\; E_\nu^\mu(xy)g(y)\,dy \quad . \; . \; . \quad (2.1)$$

और
$$\phi_{\mu,\nu}(x,t)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\, G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\; 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\; \frac{1}{2},\; 1-\frac{1}{2}\nu,\; \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)g(y)\,dy \quad (2.2)$$

तो
$$f(x)=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1/2}\phi_{\mu,\nu}(x,t)\,dt \quad (2.3)$$

जबकि
$$R(\mu+1)>0,\; R(\nu+1)>0$$

फलन
$$F(y,t)=\sqrt{(xy)}g(y)\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\, t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{1/2\,\nu-1/2}$$
$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{x^2y^2t}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\; 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\; \frac{1}{2},\; 1-\frac{1}{2}\nu,\; \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)dy,$$

(y, t) का शतत फलन $(0\leqslant t\leqslant 1)$ और $(0\geqslant y<\infty)$ में है।

$g(x)$ का सार्वीकृत वेबर परिवर्त मान रखता है और समाकलन (2.2) और (2.3) अभिसारी हैं।

उपपत्ति

हमें प्राप्त है
$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\; E_\nu^\mu(xy)g(y)\,dy$$

हमने सिद्ध किया है[2]

$$E_\nu^\mu(x)=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1}$$
$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\; 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\; \frac{1}{2},\; 1-\frac{1}{2}\nu,\; +\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)dt \quad (2.4)$$

जहाँ कि $R(\nu+1)>0$

इसीलिए

$$f(x)=\int_6^\infty \sqrt{(xy)}g(y)\,dy\,\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1/2}$$

$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)dt$$

$$=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1/2}\,dt\int_0^\infty \sqrt{(xy)}$$

$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)g(y)\,dy$$

$$\therefore\qquad f(x)=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1/2}\phi_{\mu,\nu}(x,t)\,dt$$

जबकि $R(\mu+1)>0,\ R(\nu+1)>0,$ और समाकलन के क्रम का हेर फर न्यायसंगत सिद्ध किया जा सकता है, यदि

(i) $\int_0^\infty dt\int_0^1 F(y,t)\,dt=\int_0^1 dt\int_0^\beta F(y,t)\,dt$

यदि $\quad 0\leqslant y\leqslant\beta<\infty$ और $0\leqslant t\leqslant 1$

(ii) $\int_0^\infty dy\int_0^1 F(y,t)\,dt$ परिमित मान रखता है

(iii) $\int_\beta^1 dt\int_\beta^\infty F(y,t)\,dy\to 0$ जब $\beta\to\infty$

$0\leqslant y\leqslant\beta<\infty$; और $0\leqslant t\leqslant 1$ दशाओं में यदि $F(y,t)$, (y,t) का शतत फलन है तो पहली दशा सिद्ध हो जाती है। यदि $g(x)$ का सार्वीकृत वेबर परिवर्त मान रखता है तो दूसरी दशा संतुष्ट होती है तथा तीसरी दशा संतुष्ट होती है यदि

$$\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\ G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)g(y)\,dy$$

मान रखता है।

उदाहरण—

माना
$$g(x)=\frac{x^{\rho-1}}{(x^2+a^2)^\sigma} \tag{2.5}$$

इसीलिये

$$\phi_{\mu,\nu}(x,t)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\; G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)\times\frac{y^{\rho-1}}{(y^2+a^2)^\sigma}dy$$

$$=\frac{x^{1/2}a^{\rho+1/2-\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}\,G_{35}^{32}\left(\frac{a^2tx^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{3}{4}-\rho/2,\ -\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ \sigma-\rho/2,-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{4},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right) \tag{2.6}$$

जबकि $x^2/4$ धनात्मक है, $t>0$, $|arg\, a|<\pi/2$, $R(\rho)>-\frac{1}{2}$;

$R(\rho-2\sigma-\mu)<\frac{3}{2}$ और $R(\mu-2\rho+4\sigma)>4$.

फिर

$$f(x)=x^{1/2}\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu+\frac{1}{2})}\int_0^1 t^{\mu/2-1/2}(1-t)^{\nu/2-1)2}\,\frac{a^{\rho+1/2-2\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}$$

$$\times G_{35}^{32}\left(\frac{tx^2a^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{3}{4}-\rho/2,\ \frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,-\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu)\end{matrix}\right)dt$$

$$f(x)=\frac{x^{1/2}2^\mu a^{\rho+1/2-2\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}\,G_{46}^{33}\left(\frac{x^2a^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\frac{3}{4}-\rho/2,\ -\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ -\frac{1}{2}\mu\pm\frac{1}{2}\nu\end{matrix}\right) \tag{2·7}$$

जबकि $\quad R(\mu+1)>0,\ R(\nu+1)>0$ और $R(\mu+2\sigma-\rho)>-\frac{1}{2}$.

मेरे एक परिणाम द्वारा[2]

$$\int_6^\infty \sqrt{(xy)}E_\nu^\mu(xy)\,\frac{y^{\rho-1}}{(y^2+a^2)^\sigma}\,dy$$

$$=\int_0^\infty x^{1/2}\,\frac{u^{\rho/2-3/4}}{2(a^2+u)^\sigma}\,2^\mu\,G_{35}^{22}\left(\frac{x^2u}{4}\middle|\begin{matrix}-\frac{1}{2}\mu,\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu,\ -\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)du$$

$$=\frac{x^{1/2}a^{\rho+1/2-2\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}G_{46}^{33}\left(\frac{a^2x^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{3}{4}-\rho/2,\ -\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu,\ -\frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right) \tag{2.8}$$

जबकि $|arg\, x|<\pi/2$; $|arg\, a|<\pi/2$, $R(\rho)>-\frac{1}{2}$,

$R(\rho-2\sigma-\mu)<\frac{1}{2}$ और $R(2\sigma-\rho)>\frac{1}{2}$.

§ 3. **प्रमेय 2.**

यदि
$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\ E_\nu^\mu(xy)\, g(y)\, dy \tag{3.1}$$

और
$$\zeta_{\mu,\nu}(x,t)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\ G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)g(y)\, dy \tag{3.2}$$

तब

$$f(x)=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}\zeta_{\mu,\nu}(x,t)\, dt \tag{3.3}$$

जबकि $R(\mu+2)>0$ और $R(\nu)>0$, और

फलन
$$F(y,t)=\sqrt{(xy)}\ g(y)\frac{2^\mu}{\Gamma(-\frac{1}{2}\nu)}t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}$$
$$\times G_{44}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)g(y)$$

(y,t) का $(0\leqslant t\leqslant 1)$ और $(0\leqslant y<\infty)$ दशाओं में शतत फलन है।

$g(x)$ का सार्वीकृत वेबर परिवर्त मान रखता है और समाकलन (3.2) और (3.3) अभिसारी हैं।

उपपत्तिः—

हमें प्राप्त है
$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\ E_\nu^\mu(xy)\, g(y)\, dy$$

हमने सिद्ध किया है[1]

$$G_\nu^\mu(x)=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}G_{24}^{21}\left(\frac{x^2t}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu,\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)dt \tag{3.4}$$

जबकि $R(\mu+2)>0$ और $R(\nu)>0$

इसलिये

$$f(x)=\int_0^\infty \sqrt{(xy)}\, g(y)\, dy.\ \frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\mu/2-1}$$

$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right) dt$$

$$=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}\, dt\int_0^\infty \sqrt{(xy)}$$

$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right) g(y)\, dy$$

$$=\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}\,\zeta_{\mu,\nu}(x,t)\, dt$$

जबकि $R(\mu+2)>0$ और $R(\nu)>0$ और समाकलन के क्रम का हेरफेर न्यायसंगत सिद्ध किया जा सकता है यदि

$$F(y,t)=\sqrt{(xy)}\, g(y)\,\frac{2^\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)}\, t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}$$

$$\times G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle|\begin{matrix}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu\\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu\end{matrix}\right)$$

निम्न दशाओं को $0\leqslant y\leqslant\beta<\infty$ और $0\leqslant t\leqslant 1$ में संतुष्ट करता है।

(i) $\int_0^\beta dy\int_0^1 F(y,t)=\int_6^1 dt\int_0^\beta F(y,t)\, dt$

$0\leqslant y\leqslant\beta<\infty$ और $0\leqslant t\leqslant 1$ दशाओं में

(ii) $\int_0^\infty dt\int_0^1 F(y,t)\, dt$ एक परिमित मान रखता है।

(iii) $\int_0^1 dt\int_\beta^\infty F(y,t)\, dy\rightarrow 0$ जब $\beta\rightarrow\infty$

पहली दशा संतुष्ट होती है यदि $F(y, t)$ (y, t) का $0 \leqslant y \leqslant \beta < \infty$; $0 \leqslant t \leqslant 1$ दशाओं में; शतत फलन है दूसरी दशा संतुष्ट होती है यदि $g(x)$ का सार्वीकृत वेबर परिवर्त मान रखता है, तीसरी दशा संतुष्ट होती है यदि (3·2) मान रखता है।

उदाहरणः—

माना
$$g(x) = \frac{x^{\rho-1}}{(x^2+a^2)^{\sigma}} \tag{3·5}$$

$$\zeta_{\mu\ \nu}(x, t) = \int_0^{\infty} \sqrt{(xy)}\ G_{24}^{21}\left(\frac{tx^2y^2}{4}\middle| \begin{matrix} \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu \\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu \end{matrix}\right)$$

$$\times \frac{y^{\rho-1}}{(y^2+a^2)^{\sigma}} dy$$

$$= \frac{x^{1/2}\, a^{\rho+1/2-\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}\ G_{35}^{32}\left(\frac{a^2 t x^2}{4}\middle| \begin{matrix} \frac{3}{4}-\rho/2,\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu \\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu \end{matrix}\right) \tag{3·6}$$

जबकि $x^2/4 > 0$, $|arg a| < \pi/2$, $R(\nu) > -\frac{1}{2}$, $R(\rho-2\sigma-\mu) < \frac{1}{2}$ और $R(2\sigma-\rho-\nu) > 0$.

फिर
$$f(x) = \frac{x^{1/2}\ 2\mu}{\Gamma(\frac{1}{2}\nu)} \int_0^1 t^{\mu/2}(1-t)^{\nu/2-1}\ \frac{a^{\rho+1/2-2\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}$$

$$\times G_{35}^{32}\left(\frac{a^2 t x^2}{4}\middle| \begin{matrix} \frac{3}{4}-\rho/2,\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu \\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu \end{matrix}\right) dt$$

$$= \frac{x^{1/2}\, 2^{\mu}\ a^{\rho+1/2-2\sigma}}{2\Gamma(\sigma)}\ G_{46}^{33}\left(\frac{x^2a^2}{4}\middle| \begin{matrix} -\frac{1}{2}\mu,\ \frac{3}{4}-\rho/2,\ \frac{1}{2}-\frac{1}{2}\mu,\ 1-\frac{1}{2}\nu \\ \sigma-\rho/2-\frac{1}{4},\ 0,\ \frac{1}{2},\ 1-\frac{1}{2}\nu,\ \frac{1}{2}\nu-\frac{1}{2}\mu,\ -\frac{1}{2}\mu-\frac{1}{2}\nu \end{matrix}\right) \tag{3·7}$$

तथा (2·8) के परिणाम से

$$f(x) = \int_0^{\infty} \sqrt{(xy)}\ E_{\nu}^{\mu}(xy)\ \frac{y^{\rho-1}}{(y^2+a^2)^{\sigma}} dy$$

$$= \text{व्यंजक } (3·7)$$

जबकि $|arg x| < \pi/2$, $|arg a| > \pi/2$, $R(\rho) > -\frac{1}{2}$, $R(\rho-2\sigma-\mu) < \frac{1}{2}$ और $R(2\sigma-\rho) > \frac{1}{2}$.

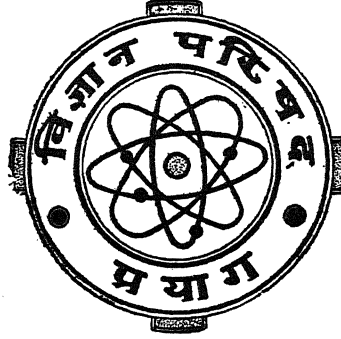
कृतज्ञता-ज्ञापन

उदार पथ-प्रदर्शन के लिये लेखक डा० वृजमोहन का आभारी है।

निर्देश

1. एर्डेल्यी, ए०। *Table of Integral transform,* भाग 1 **मैक-ग्राहिल कम्पनी,** 1954।

2. वर्मा, टी० एन०। **जर्न० साइं० रिसर्च (बी० एच० यू०),** 1966 (छप रहा है)।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, ११९-१२५

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 119—125

अध्यक्षपदीय भाषण*

पद्मभूषण डा० बी० एन० प्रसाद

मित्रो !

विज्ञान परिषद् के इस वार्षिक अधिवेशन का अध्यक्ष निर्वाचित करके आपने जो सम्मान मेरे प्रति व्यक्त किया है, उसके लिये मैं हृदय से आपका आभारी हूँ। आप लोगों को धन्यवाद देते हुये मैं केवल यही विश्वास दिला सकता हूँ कि अपनी सीमितताओं के होते हुये भी, जिनका मुझे पूर्ण ज्ञान है, मैं भरसक प्रयत्न करूँगा कि आपके अमूल्य सहयोग से आपकी इस आज्ञा का पालन सुचारु रूप से कर सकूं।

यह विज्ञान का युग है। संसार में चारों ओर दिन प्रति दिन नये नये वैज्ञानिक आविष्कारों की धूम मची हुई है। एक ओर तो जहाँ मनुष्य विज्ञान द्वारा नये नये कृत्रिम उपग्रहों का निर्माण करके राकेटों की सहायता से चन्द्रमा तथा अन्य नक्षत्रों तक पहुँचने के प्रयत्न में लगा हुआ है, वहीं दूसरी ओर व्यापक रूप से संहार कर सकने वाले आणवीय अस्त्रों का भी उत्पादन करता जा रहा है। आये दिन कभी इस देश से कभी उस देश से स्पुटनिक छोड़े जा रहे हैं। विज्ञान का उत्कर्ष बढ़ता जा रहा है। परन्तु विज्ञान की इस अपूर्व उन्नति के पीछे यदि किसी विषय का सबसे महत्वपूर्ण हाथ है तो वह है गणित। विज्ञान की उन्नति के साथ-साथ गणितशास्त्र का भी महत्व बढ़ता जा रहा है। यों तो इस शास्त्र की महत्ता प्राचीन काल से ही मानी जाती रही है। वेदांग ज्योतिष में लिखा है कि

"यथा शिखा मयूराणां नागानां मणयो यथा।
तद्वत् वेदांगशास्त्राणां गणितं मूर्धनि स्थितम् ॥"

अर्थात् जिस प्रकार मयूरों की शिखा तथा नागों की मणि उनके मस्तक पर होती हैं उसी प्रकार सभी वेदांगशास्त्रों में गणितशास्त्र का स्थान सबसे ऊँचा है।

अपने समय के महान् गणितज्ञ महावीराचार्य ने तो कहा है कि

"बहुभिः विप्रलापैः किं त्रैलोक्ये सचराचरे।
यत् किंचित् वस्तु तत्सर्वं गणितेन विना न हि ॥"

अर्थात् अधिक कहने से क्या प्रयोजन? सचराचर त्रैलोक्य में जो कुछ भी वस्तु है उसका अस्तित्व गणित के बिना संभव नहीं हो सकता।

अस्तु, विज्ञान के क्षेत्र में गणित का इतना महत्वपूर्ण स्थान होने के कारण मैं आज अपने देश में गणितशास्त्र की वर्त्तमान स्थिति के संबंध में अपने कुछ विचार प्रकट करने जा रहा हूँ। यद्यपि ऐसे अवसरों पर प्रायः परम्परा तो यह है कि अध्यक्ष स्वयं अपने ही अनुसंधानों के संबंध में बताते हैं, परन्तु अनेक

*अक्टूबर १९६३ में दिल्ली में होने वाले साइंस कांग्रेस के अवसर पर आयोजित विज्ञान परिषद् अनुसन्धान गोष्ठी के समक्ष पढ़ा गया भाषण।

कारणों से मैं यह अनुभव करता हूँ कि अपने जो कुछ भी अनुसंधान हैं उनकी प्रविधियों में घुसने की अपेक्षा कुछ ऐसे अप्राविधिक एवं क्रियात्मक विचार प्रस्तुत करूँ कि जिनका प्रभाव अधिक विस्तृत क्षेत्र पर हो सके।

पूर्व इसके कि हम आगे बढ़ें, अच्छा होगा कि हम इस बात का पुनः स्मरण कर लें कि भारतवर्ष के प्राचीन गणितज्ञों ने इस शास्त्र को समृद्ध करने में कितना योगदान दिया। ज्ञान की बहुत सी शाखाओं की तरह गणित के क्षेत्र में भी बहुत से प्रारंभिक महत्त्वपूर्ण ग्रन्थ भारतीय विद्वानों द्वारा रचे गये। वेदों के बाद ई० पू० २००० के लगभग ब्राह्मणग्रन्थों की रचना हुई। इन्हीं ग्रन्थों में सर्वप्रथम गणित तथा ज्योतिष शास्त्रों के बीज मिलते हैं। पूर्ववैदिक काल में तो प्रत्येक विषय की उन्नति धर्म की सहायक शाखा के रूप में हुई, परन्तु जैसे जैसे समय बीतता गया इन विज्ञानों का क्षेत्र विस्तृत होता गया और धीरे-धीरे उनका अपना स्वतंत्र अस्तित्व हो गया।

भारतीय गणित एवं ज्योतिषशास्त्र संबंधी कृतियाँ दो वर्गों में विभाजित की जाती हैं—पौरुषेय तथा अपौरुषेय। इनमें ज्योतिष के सूर्य, पैतामह, रोमक, पौलिश तथा वासिष्ठ सिद्धान्त एवं गणित के शुल्वसूत्रों को अपौरुषेय अथवा स्वतः-ज्ञात कहते हैं क्योंकि एक तो उन पर किसी ग्रन्थकार का नाम नहीं है और दूसरे कि उनमें पारंपरिक विचारधाराओं के साथ प्रचुर मात्रा में धार्मिक पुट का समावेश भी है। दूसरे वर्ग में कुसुमपुर के आर्यभट प्रथम (४९९ ई०), लाटदेव (५०५ ई०), वराहमिहिर (५५० ई०), ब्रह्मगुप्त (६२८ ई०), महावीर (८५० ई०), मंजुल (९३२ ई०), श्रीपति (१०२८ ई०) तथा भास्कराचार्य द्वितीय (११५० ई०) जैसे सुप्रसिद्ध ज्योतिषाचार्यों एवं गणितज्ञों के नाम उल्लेखनीय हैं। ई० पू० ४०० से ७०० ई० तक का समय भारतीय गणित के लिये बड़ा महत्वपूर्ण रहा है। इसी काल में ज्योतिष के प्रसिद्ध ग्रन्थ लिखे गये, शून्य की उत्पत्ति हुई, दशमलव तथा अंकों एवं अंकों के स्थानीय मान संबंधी विचारों को पूर्णता प्राप्त हुई। इन विचारों ने गणित के क्षेत्र में क्रान्ति ला दी। इनके कारण गणितक्रियायें इतनी सरल हो गईं कि हम आज सोच भी नहीं सकते कि शून्य तथा स्थानीय मान के विचार से रहित गणित कैसी रही होगी। इस संबंध में सन् १९१२ में अमेरिका के प्रो० हाल्सटेड ने कहा कि "शून्य के आविष्कार के महत्व की कभी अतिशयोक्ति नहीं की जा सकती। गणित संबंधी कोई भी एक आविष्कार ज्ञान एवं शक्ति को आगे बढ़ाने में इतना प्रबल नहीं सिद्ध हुआ है।"

गणित के क्षेत्र में इन महत्त्वपूर्ण आविष्कारों के साथ-साथ भारतीय गणितज्ञों ने ज्योतिष के क्षेत्र में भी कुछ क्रान्तिकारी विचारों का प्रतिपादन किया। उस समय की प्रचलित विचारधारा के प्रतिकूल आर्यभट ने यह प्रतिपादित किया कि पृथ्वी गोल है तथा अपनी धुरी पर और सूर्य के चारों ओर भी घूमती है, ग्रह अपने प्रकाश से नहीं चमकते, गुरुत्वाकर्षण शक्ति की सत्ता है इत्यादि। यद्यपि इनमें से कुछ विचार यूनानी दार्शनिकों ने भी प्रतिपादित किये थे, परन्तु यह असंदिग्ध रूप से माना जाता है कि आर्यभट को उनके विचारों का ज्ञान नहीं था। आर्यभट से भास्कर तक प्रायः सभी विद्वानों ने ज्योतिष के ग्रन्थ भी लिखे हैं। इनमें भास्कर द्वितीय के संबंध में सन् १८५९ में डा० स्पॉटिसवुड ने रॉयल एस्ट्रोनॉमिकल सोसाइटी की पत्रिका में लिखा है कि "भास्कर की प्रतिभा विलक्षण है। जिन सूत्रों का प्रतिपादन उन्होंने किया है, वे सूत्र तथा उनके प्रतिपादन की रीति दोनों ही आधुनिक ज्योतिष के सिद्धांतों तथा रीतियों के

इतने अनुरूप हैं, कि अनेक विज्ञानाचार्य यह सोचकर आश्चर्यचकित हो जायेंगे कि इतने दूर के देश में तथा इतने प्राचीन समय में ऐसी रीतियाँ किस प्रकार ज्ञात हो सकी होंगी।"

भास्कर के लिये तो कहा जाता है कि अंकगणित, बीजगणित तथा ज्योतिष पर पुस्तकें लिखने के साथ साथ वह चलनकलन (Differential Calculus) के सिद्धांतों से भी परिचित थे। परन्तु यह बात अभी निर्विवाद नहीं है।

गणित का पठन-पाठन भिन्न भिन्न स्थानों पर भिन्न भिन्न दृष्टियों से होता रहा है। एक दृष्टि तो पूर्णतया गणनात्मक कार्यों से संबंध रखती थी जो कि सुविधावादी थी। दूसरा दृष्टिकोण अधिक उच्च रीति का था जिसके अनुसार गणित का अध्ययन गणित के ही लिये किया जाता था। भारतीय गणितज्ञों का दृष्टिकोण सदा यही था। उन्होंने जो गवेषणायें कीं वे गणितशास्त्र की भावी उन्नति को भी ध्यान में रखकर की गईं। उनका दृष्टिकोण सर्वदा बुद्धिवादी था। वे विषय के सांस्कृतिक अंग पर भी विचार करते थे और इसी कारण उन्होंने अपने गणित के ज्ञान का विस्तार उपयोगवादी भावना को छोड़कर स्वाधीन रूप से भी किया।

हमारे प्राचीन गणितज्ञों की श्रृंखला की अंतिम महत्वपूर्ण कड़ी भास्कराचार्य द्वितीय ही थे। इनके बाद अर्थात् १२वीं शताब्दी के मध्य से लेकर १८वीं शताब्दी के अन्त तक गणित के क्षेत्र में हम एकदम निष्क्रियता की स्थिति में पड़े रहे। इस बौद्धिक निष्क्रियता के विभिन्न कारण बताये जाते हैं। उनमें से कुछ ये हैं:—

(१) बौद्धधर्म का ह्रास—जिसके विहारों के साथ संलग्न विश्वविद्यालयों में विज्ञान की उन्नति होती रही थी,

(२) ब्राह्मणधर्म का पुनरुत्थान—जिसके संरक्षण में कुछ धर्मान्धों ने बौद्धों द्वारा सुरक्षित प्रत्येक वस्तु का अनादर करना या उसे निकाल फेंकना ही अपना काम समझा, तथा

(३) बार-बार हुये विदेशी आक्रमणों तथा जल्दी जल्दी हुये राज्यपरिवर्तनों के कारण देश में व्यवस्था एवं सुरक्षा का अभाव।

आधुनिक दिशाओं में गणित तथा अन्य वैज्ञानिक विषयों के अध्ययन तथा तत्संबंधी अनुसंधान भारतवर्ष में प्रायः देर से प्रारंभ हुए। इनके प्रारम्भ के बीज भी सन् १७८४ में बंगाल की एशियाटिक सोसाइटी की स्थापना के साथ ही बोये गये। वर्षों तक रवैया यह रहा कि कुछ यूरोपीय विद्वानों के ही अनुसंधानपत्र सोसाइटी के सम्मुख प्रस्तुत होते रहे। धीरे धीरे भारतीयों ने भी वैज्ञानिक कार्यों में रुचि लेना प्रारम्भ किया। परन्तु १८५७ तक, जब कि भारत में ब्रिटिश राज्य की जड़ जम चुकी थी और कलकत्ता, बंबई तथा मद्रास के विश्वविद्यालयों की स्थापना भी हो चुकी थी, भारतवर्ष में गणित के क्षेत्र में कोई नवीन तथा मौलिक अनुसंधान नहीं हुआ।

भारतवर्ष में गणित के क्षेत्र में अनुसंधान प्रारम्भ करने का श्रेय है स्वर्गीय सर आशुतोष मुकर्जी को, जो 'इंडियन साइंस कांग्रेस' के प्रथम अधिवेशन के अध्यक्ष थे। उन्होंने वकालत प्रारम्भ करने से पहिले अवकल समीकरणों (Differential Equations) के क्षेत्र में लगभग १६ अनुसंधानपत्र लिखे जिनमें

से अनेक एशियाटिक सोसाइटी की पत्रिका में छपे। उन्होंने प्रो० फोरसाइथ को बुलाकर कलकत्ता विश्वविद्यालय में उच्चगणित पर उनके भाषण भी कराये।

गणितसंबंधी अनुसंधान करनेवालों में अग्रणी थे मेरे गुरु स्वर्गीय डा० गणेश प्रसाद जो कलकत्ता विश्वविद्यालय में हार्डिंज प्रोफेसर थे। उन्होंने अपना पहिला अनुसंधानपत्र सन् १९०० में इंगलैंड की "मेसेंजर ऑफ मैथेमेटिक्स (Messenger of Mathematics)" नामक पत्रिका में छपाया। उन्होंने बहुत सी टिप्पणियाँ तथा अनुसंधानपत्र लिखे, जिनमें गणित की कई शाखाओं पर कार्य थे।

परन्तु आधुनिक समय में हमारे देश के सबसे प्रसिद्ध गणितज्ञ हुये स्व० श्री श्रीनिवास रामानुजन् जिनकी अलौकिक गणितीय प्रतिभा सर्वविदित है। वह प्रथम भारतीय थे जो सन् १९१८ में इंगलैण्ड की रॉयल सोसाइटी के फ़ेलो चुने गये। उनके अनुसंधानों की नवीनता और उच्चता से संसार के सभी गणितज्ञ अत्यन्त प्रभावित हो गये। प्रो० हार्डी इत्यादि कतिपय गणितज्ञों ने तो इनको ऑयलर इत्यादि की कोटि में स्थान दिया है।

सन् १९०७ में 'इंडियन मैथेमेटिकल सोसाइटी', १९०८ में 'कलकत्ता मैथेमेटिकल सोसाइटी' तथा १९१४ में 'इंडियन साइंस कांग्रेस' की स्थापना से भी भारतवर्ष में गणित के क्षेत्र में अनुसंधान कार्य करने की ओर लोगों को प्रेरणा मिली।

इन सब का फल यह हुआ कि पश्चिमी सभ्यता के संपर्क में आकर हमारे देश के बहुत से प्रतिभाशाली छात्र अध्ययन एवं अनुसंधान कार्यों के लिये विदेशी विद्याकेन्द्रों की ओर खिंचे और वहाँ जाकर उन्होंने प्रशंसनीय कार्य किया। धीरे-धीरे हमारे अनेक ख्यातिप्राप्त वयोवृद्ध विद्वानों के प्रयत्न से देश में गणितीय अनुसंधान करने की ओर लोग अधिकाधिक संख्या में प्रवृत्त होने लगे। फलस्वरूप आज देश के बहुत से नवयुवक विद्वान भी उच्च श्रेणी के अनुसंधानपत्र लिखने लगे हैं, जो संसार की प्रसिद्ध अनुसंधान पत्रिकाओं में छपते जा रहे हैं।

यद्यपि अब हमारे देश में गणित की अनेकानेक शाखाओं में अनुसंधान कार्य होने लगे हैं, फिर भी अपने देश की विशालता तथा अपने उज्ज्वल पूर्वइतिहास को देखते हुये, गणित के क्षेत्र में बहुत आगे बढ़े हुये फ्रांस, जर्मनी, रूस, अमेरिका एवं इंगलैण्ड आदि देशों के साथ हमारे समवेत अनुसंधान कार्यों की अभी तक प्रशंसनीय रूप से तुलना नहीं हो सकती। स्वाभाविकतया प्रश्न यह उठता है कि 'क्या कारण है कि भारतीय गणितज्ञ इस क्षेत्र में सर्वोच्च श्रेणी के गणितीय अनुसंधान उतना अधिक नहीं कर पाये हैं?' और हमारा यह कर्त्तव्य हो जाता है कि हम विचार करें कि, यह जानते हुये भी कि जहाँ एक ओर तो गणित की उन्नति द्वारा मनुष्य आकाश में दूर दूर तक पहुँच सकने के लिये प्रयत्नशील है और दूसरी ओर ज्ञान की प्रत्येक शाखा में गणित का समावेश होता जा रहा है, क्या कारण है कि हमारा देश अबतक गणित के क्षेत्र में बहुत उच्चस्तर तक नहीं पहुँच सका है मेरी दृष्टि में तो इसके अनेक कारण हैं जिनका मैं संक्षेप में वर्णन करूँगा।

सबसे पहिले तो हम यह देखते हैं कि ब्रिटिश सरकार द्वारा केम्ब्रिज तथा ऑक्सफोर्ड के प्रकार की जो शिक्षा हमारे देश में प्रचलित की गई, उसने विद्यार्थियों को 'नौकरियों' की ओर अधिक प्रेरित किया और 'अनुसंधानकार्य' की ओर कम। स्वतंत्र रूप से विचार करने या अनुसंधान करने की ओर विद्यार्थियों की प्रवृत्ति नहीं मोड़ी गई।

आधुनिक समय में प्रचलित विचारधाराओं को ध्यान में रखते हुये यह आवश्यक है कि हमारे विद्यालयों में पढ़ाये जाने वाले विषयों में क्रान्तिकारी परिवर्तन किये जायँ। परन्तु इसमें दो कठिनाइयाँ हैं—एक तो पाठ्यक्रम में नये विषयों को रखने पर विद्यार्थियों को संप्रति लोकसेवा आयोगों की तथा अन्य प्रतियोगिता परीक्षाओं में बैठना कुछ कठिन हो जायगा, और दूसरे पर्याप्त संख्या में आवश्यक योग्य अध्यापकों का मिलना भी कठिन होगा। इस समय मुझे सन् १७९४ का वह वर्ष याद आ रहा है जब ऐसी ही कठिनाइयाँ देखकर नेपोलियन ने गणित के १५०० योग्य अध्यापक तैयार करने के लिये पेरिस में जगद्विख्यात विद्यासंस्थान "एकोल नार्मल सुपीरियर" की स्थापना की जिसका प्रभाव न केवल फ्रांस में, वरन् दूर दूर तक पड़ा।

फिर हमारे विद्यालयों एवं विश्वविद्यालयों में पढ़ाने वाले अध्यापकों की दशा, चाहे वे उत्तर-स्नातक (post-graduate) कक्षायें ही क्यों न पढ़ाते हों, प्रायः ऐसी है कि उनसे उच्चश्रेणी के अनुसंधान की आशा करना कठिन है। उनको इतना अधिक अध्यापन कार्य करना पड़ता है कि उन्हें उसी को सुचारु रूप से करने में कठिनाई होती है, फिर अनुसंधान की तो बात ही क्या है? फिर उन्हें इस विषय में अधिकारियों से प्रोत्साहन मिलने में तथा पुस्तकालयों की और इस बात की सुविधा मिलने में कि वे देश के विभिन्न भागों में अनुसंधान करने वालों से संपर्क स्थापित कर सकें साधारणतः कठिनाई होती है।

इसके साथ ही अनुसंधानकर्ता छात्रों के सम्मुख आर्थिक उन्नति का प्रश्न भी आ खड़ा होता है। अधिकतर यही होता है कि अनुसंधान करने वालों की घोर उपेक्षा हो जाती है और किसी को यह देखकर आश्चर्य नहीं होगा कि परीक्षाओं में उत्तीर्ण होने के बाद वर्षों तक एकनिष्ठा तथा अध्यवसायपूर्वक अनु-संधान कार्य करने के बाद भी, अनुसंधानकर्ता को उन लोगों के भी बाद स्थान मिले जिन्होंने अनुसंधान करने की अपेक्षा तुरन्त नौकरी करना प्रारम्भ कर दिया। इससे अनुसंधानकर्ता की नौकरी में ज्येष्ठता की हानि तो होती ही है, साथ ही वेतन में साधारणतया होने वाली वृद्धि से भी वह वंचित हो जाता है। अतः यदि सरकार, विश्वविद्यालयों एवं विद्यालयों के उच्चशिक्षा अधिकारी इस देश में गणित की उन्नति सचमुच चाहते हों तो उन्हें यह समझना चाहिये कि गणितीय अनुसधानों को उचित मान्यता एवं चारों ओर से प्रोत्साहन देना नितान्त आवश्यक है।

हमारे विश्वविद्यालयों में परीक्षाओं का वही पुराना ढर्रा चल रहा है। समय आ गया है कि हम इसे बदलकर परीक्षाओं का कोई अच्छा, तर्क-सिद्ध एवं सम्मानपूर्ण ढंग अपनायें।

एक बात और मेरे विचार में आती है। यदि आजतक देश में गणित की कम से कम प्रारम्भिक और माध्यमिक शिक्षा क्षेत्रीय भाषाओं के माध्यम से हुई होती तो शायद उन्नति भी अधिक शीघ्रता से हुई होती।

अनुसंधान कार्य को प्रोत्साहन देने के लिये आवश्यक है कि विचारों का आदान-प्रदान हो। इससे ज्ञान तो बढ़ेगा ही, साथ साथ जितने अधिक लोग किसी अच्छे अनुसंधानपत्र को पढ़ेंगे उतनी ही अधिक उसकी प्रशंसा होगी और लिखनेवाले को उतना ही अधिक प्रोत्साहन मिलेगा। अस्तु, जब हम कोई अनुसंधानपत्र लिखते हैं तब हमारी इच्छा यही होती है कि वह अधिक से अधिक गणितज्ञों की दृष्टि में आवे। इस दशा में यदि हमारे पत्र किसी ऐसी भाषा में छपेंगे जो कि अभी सचमुच अन्तर्राष्ट्रीय भाषा नहीं हो चुकी है, तो परिणाम यह होगा कि हम चाहे कितना ही महत्वपूर्ण अनुसंधानपत्र क्यों न छपावें, देश-विदेश के विद्वानों की सम्मति उस पर नहीं मिल सकेगी और लेखक को प्रोत्साहन भी नहीं मिल पायेगा। संप्रति यही बहुत बड़ी कठिनाई है अनुसंधान पत्रों को हिन्दी में अथवा किसी अन्य क्षेत्रीय भाषा में प्रकाशित करने में। इस संबंध में पारिभाषिक शब्दों की कमी को हम कोई विशेष महत्व नहीं देते, क्योंकि यथेष्ट संख्या में ऐसे शब्द हमेशा बनाये जा सकते हैं। अभी हम गणित के क्षेत्र में इतना आगे नहीं बढ़े हैं कि विदेशी विद्वान हमारे अनुसंधानपत्रों को पढ़ने के लिये हिन्दी पढ़ें। फलतः पत्रों की उचित आलोचना का अभाव हमारे लिये हानिकारक हो सकता है और साथ ही किसी महत्वपूर्ण अनुसंधान का समुचित श्रेय पाने से भी हम वंचित रह सकते हैं।

तो ऐसी दशा में क्या किया जाय? हमारा सुझाव यह है कि हम कुछ वर्षों तक परिषद् की अनुसंधान पत्रिका में हिन्दी में अनुसंधानपत्र प्रकाशित तो करें परन्तु साथ ही साथ उनका अंग्रेजी अनुवाद भी छापें। यही नहीं, हम पत्रिका में केवल उन्हीं अनुसंधान पत्रों को छापें, जो उच्चकोटि के हों, लब्ध-प्रतिष्ठ लेखकों द्वारा लिखे गये हों, तथा ऐसे हों कि संसार की किसी भी प्रतिष्ठित वैज्ञानिक पत्रिका में छपने योग्य हों। निश्चित है कि ऐसी दशा में छपाई इत्यादि का व्यय अधिक होगा। इस कारण हम अपनी पत्रिका में वर्ष में केवल थोड़े से ही उच्चकोटि के पत्र छापें तो भी कोई हानि नहीं होगी, प्रत्युत लाभ ही होगा। अच्छे अनुसंधानपत्र हमें छापने को मिलेंगे। पत्रिका में अपना पत्र देते समय लोग यह नहीं सोचेंगे कि इसमें छपकर उनका पत्र बरबाद हो गया। जब देश-विदेश के अनुसंधान-कर्ताओं को इन विद्वत्तापूर्ण पत्रों में, चाहे अंग्रेजी अनुवाद के ही माध्यम से, नये या मौलिक विचार मिलेंगे तो वे यह समझेंगे कि हिन्दी में भी इस प्रकार की सामग्री छपती है। इस प्रकार कुछ दिनों में वे हमारी पत्रिका के बारे में एक निश्चित धारणा बना लेंगे और नवीन विचारों के लिये इसे भी देखेंगे। इस तरह पत्रिका विदेशों में भी प्रतिष्ठित हो जायेगी।

यदि इस प्रकार विदेशों में भी विद्वानों की हम आदत डाल दें कि वे हमारी पत्रिका पढ़ें, तब कुछ वर्षों बाद हम पत्रों का पूरा अंग्रेजी अनुवाद देना बन्द करके उनका एक अच्छा संक्षेप मात्र साथ में छापें। पढ़ने वालों को संक्षेप के माध्यम से जब पत्रिका में अपने लिये उपयोगी पत्र मिलेंगे तब संसार की विभिन्न भाषाओं में उन पत्रों के अनुवाद की माँग होगी। इस प्रकार यदि कुछ और वर्षों के बाद हम पत्रों के साथ एक छोटा सा भी संक्षेप छापेंगे या नहीं भी छापेंगे, तब भी विद्वानों में हमारी पत्रिका का सम्मान होगा और उसकी माँग बढ़ जायेगी। उसके पत्रों का विभिन्न भाषाओं में अनुवाद भी होगा क्योंकि लोगों को इस बात का भरोसा और विश्वास होगा कि इस पत्रिका में मौलिक अनुसंधानपत्र ही छपते हैं। इससे यह भी लाभ हो सकता है कि आज जिस प्रकार मौलिक अनुसंधानपत्रों को पढ़ने के लिये हम फ्रेन्च, जर्मन, रूसी भाषायें

पढ़ते हैं उसी प्रकार विदेशी विद्वान भी हिन्दी पढ़ें। इस प्रकार हम राजनैतिक क्षेत्र के साथ साथ बौद्धिक क्षेत्र में भी अन्तर्राष्ट्रीय हो जायेंगे। और यदि इस तरह कुछ वर्षों तक परिश्रम तथा प्रयत्न करके हम हिन्दी को अन्तर्राष्ट्रीय स्थान दिला सकें तो आये दिन हमारी संसद् में जो हिन्दी का विरोध होता है, वह भी समाप्त हो जायगा। कुछ इसी प्रकार की नीति जापानी तथा चीनी वैज्ञानिक पत्रिकाओं ने भी अपनाई थी।

परन्तु इस कार्यक्रम का अनुसरण करने से एक कठिनाई सामने आवेगी जिसकी हम उपेक्षा नहीं कर सकते। जैसा हमने अभी कहा है यदि उसके अनुसार हम अनुसंधान पत्रिका में वर्ष में थोड़े से ही अनुसंधानपत्र छापेंगे तो नये अनुसंधानकर्ता छात्रों के पत्र कैसे और कहाँ छपेंगे ? इसके लिये मेरा सुझाव यह है कि हम "इंडियन मैथेमेटिकल सोसाइटी", "अमेरिकन मैथेमेटिकल सोसाइटी" या "लंदन मैथेमेटिकल सोसाइटी" का अनुसरण करें। जैसे ये तीनों परिषदें दो-दो अनुसंधान पत्रिकायें छापती हैं, एक तो वे जिनमें उच्चस्तर के अनुसंधान पत्र छपते हैं (जर्नल, ट्रांजैक्शन्स, प्रोसीडिंग्स) और दूसरी वे जिनमें प्रारंभिक कोटि के पत्र, संक्षिप्त टिप्पणियाँ आदि छपती हैं (स्टूडेण्ट, बुलेटिन, जर्नल), उसी प्रकार हम भी विज्ञान परिषद् की देखरेख में अनुसंधान पत्रिका के अतिरिक्त एक और ऐसी पत्रिका छापना प्रारम्भ कर सकते हैं जिसमें नये अनुसंधानकर्ताओं के प्रारंभिक पत्र छप सकें। यह पत्रिका केवल इन लोगों को प्रोत्साहन देने के लिये होगी जिसमें कि उनके पत्र तो हिन्दी में छपेंगे परन्तु साथ में उनका एक छोटा संक्षेप अंग्रेजी में भी छपेगा।

मुझे पूर्ण विश्वास है कि यदि परिषद् इन सुझावों को कार्यरूप में परिणत कर सकेगा तो उसके द्वारा हमारी राष्ट्रभाषा हिन्दी को, निकट भविष्य में ही, अन्तर्राष्ट्रीय स्थान प्राप्त होने की प्रबल संभावना होगी, हिन्दी में लिखी उच्च वैज्ञानिक पुस्तकों की देश तथा विदेश में माँग बढ़ेगी और मुझे यह संतोष होगा कि मेरा यह भाषण व्यर्थ नहीं हुआ।

जय हिन्द !

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका
१९६३, ६, १२७-१३२

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 127-132

२–थायोबार्बिटुरिक अम्ल की पोलैरोग्राफी

शिवकुमार तिवारी

रसायन विभाग, अलीगढ़ मुसलिम विश्वविद्यालय, अलीगढ़

तथा

टी० डी० सेठ

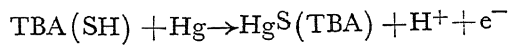
रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त-जून २०,१९६३]

सारांश

२–थायोबार्बिटुरिक अम्ल (**४-६ डाइहाइड्रॉक्सि-२-थायोपाइपिमिडीन**) के पोलैरोग्राफीय आचरण का अध्ययन ऐसीटेट प्रतिरोधी, पी-एच ४·७५, फासफेट प्रतिरोधी, ६·५ पी-एच, अमोनिया प्रतिरोधी ९·० पी–एच तथा बोरैक्स प्रतिरोधी ९·२ पी० एच में किया गया। ऐसीटेट प्रतिरोधी में प्राप्त पोलैरोग्रामों से यह प्रत्यक्ष है कि अम्ल की सान्द्रता बढ़ाने पर तरंगे वाम दिशा की ओर विचलित हो जाती हैं और सीमान्त धारा सान्द्रता की समानुपाती नहीं रहती।

फासफेट तथा अमोनिया प्रतिरोधी में प्राप्त पोलैरोग्राफीय तरंगों का विश्लेषण सम्भव नहीं हो सका। बोरैक्स प्रतिरोधी में एक धनाग्रीय तरंग प्रेक्षित की गई जिसमें सुस्पष्ट विसरण-क्षेत्र था और तरंग के पाद भाग में एक लघु महिष्ट भी था। विश्लेषण करने पर यह भी देखा गया कि सभी बिन्दु दो सरल रेखाओं पर स्थित थे। तरंग के ऊपरी आधे उठते हुये भाग के द्वारा उत्क्रमणीय एक-इलेक्ट्रान परिवर्तन सूचित होता है किन्तु तरंग का निचला आधा भाग काफी खिंचा हुआ प्रतीत होता है जिससे तरंग की अनुत्क्रमणीय प्रकृति दर्शित होती है। यह प्रस्तावित किया जाता है कि २–थायोबार्बिटुरिक अम्ल की धनाग्रीय तरंग थायोबार्बिटुरिक अम्ल के किसी मरक्यूरस व्युत्पन्न के निर्माण के कारण है। जो अभिक्रिया घटित होती हैं उसे

$$TBA(SH) + Hg \rightarrow HgS(TBA) + H^+ + e^-$$

समीकरण द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

ताम्र के साथ थायोबार्बिटुरिक अम्ल की अभिक्रिया का भी अध्ययन पोलैरोग्राफी विधि से किया गया। यह अम्ल क्यूप्रिक लवण को क्यूप्रस अवस्था में परिणत कर देता है और अम्लीय तथा समाक्षारीय

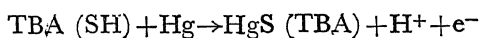
दशाओं में समान रूप से Cu(I) जटिल निर्मित करता है। यह जटिल ऋणाग्रीय तरंग प्रदान करता है।

Abstract

Polarography of 2-thiobarbituric acid. *By* S. K. Tiwari, Chemical Laboratories, Aligarh Muslim University, Aligarh and T. D. Seth, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

Polarographic behaviour of 2-thiobarbituric acid (4:6 dihydroxy-2-thiopypimidine) was studied in a number of media such as acetate bufter pH 4·75; phosphate buffer pH 6·5; ammonia buffer pH 9·00 and borax buffer pH 9·2. From the polarograms in acetate buffer, it is apparent that the waves are shifted towards the negative side on increasing the concentration of the acid and that the limiting current was not proportional to the concentration.

The polarographic waves obtained in phosphate and ammonia buffers were not amenable to analysis. In borax buffer an anodic wave was observed having a well defined diffusion region with a small maximum at the foot of the wave. The analysis showed that the points were lying in two straight lines. The upper half rising portion of the wave indicates a reversible one electron change while the lower half of the wave is more drawn out whica indicates irreverssible nature of the wave. It is proposed that the anodic wave of 2-thiobarbituric acid is due to the formation of a mercurous derivative of thiobarbituric acid. The reaction can be represented as below.

$$TBA\ (SH) + Hg \rightarrow HgS\ (TBA) + H^+ + e^-$$

The reaction of thiobarbituric acid with copper has also been studied polarographically. The acid reduces cupric salt into cuprous state and forms Cu (I) complex under basic as well as acidic conditions. The complex gives a cathodic wave.

इधर अनेक सलफिड्रिल तथा डाइ-सलफाइड यौगिकों का अध्ययन पोलैरोग्राफीय विधि से सम्पन्न हुआ है।[१–६] इनमें से कुछ, यथा सिस्टाइन, ग्लुटैथायोन इत्यादि प्रोटीनों के अध्ययन में सहायक सिद्ध हुए हैं फलत: इनके अध्ययन में काफी रुचि दिखाई पड़ती है। इन्हीं सलफिड्रिलों के समूह से साम्य रखने वाले यौगिक, थायोमैलिक अम्ल के पोलैरोग्राफीय आचरण का भी अध्ययन किया जा चुका है जिसके फलस्वरूप अच्छे परिणाम प्राप्त हुए हैं।[७–१०]

२-थायोबार्बिटुरिक अम्ल अथवा ४:६-डाइहाड्रॉक्सि-२-थायोपाईपिमिडीन एक ऐसा ही यौगिक है जिसमें एक सलफिड्रिल समूह पाया जाता है। इधर इस यौगिक की उपयोगिता के सम्बन्ध में काफी रुचि दिखाई जाने लगी है।[११–१३] प्रस्तुत लेखकों ने २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल की पोलैरोग्राफीय और ताम्र तथा अन्य धातुओं के साथ इसके जटिल निर्माण की सम्भाव्यता का अध्ययन किया है। प्रस्तुत शोध पत्र में इसकी पोलैरोग्राफी का प्रारम्भिक अध्ययन दिया जा रहा है। इस दिशा में आगे कार्य प्रगति पर है।

प्रयोगात्मक

सामग्री

प्रयुक्त २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल, जिसकी घान संख्या (lot number) टी-३१-आर०, संग्रह संख्या ३६५० है न्यूयार्क (अमेरिका) की 'ईवांस केमेटिक्स इनकार्पोरेटेड' से प्राप्त किया गया। यह अम्ल शुद्ध था अतः इसे इसी रूप में प्रयुक्त किया गया। इसका संग्रह विलयन (Stock solution) तैयार करने के लिये पुनःआसुत जल काम में लाया गया। प्रत्येक प्रयोग में नवनिर्मित विलयन प्रयुक्त किया गया।

अन्य जितने भी रसायन प्रयुक्त हुये वे वैश्लेषिक कोटि (Analar) के थे। बिन्दुपाती पारद विद्युदग्र में जो पारद प्रयुक्त हुआ उसे पहले नाइट्रिक अम्ल से उपचारित करके उसका दो बार आसवन किया गया।

आत्मचालित पोलैरोग्राफी का अंकन लीड्स एण्ड नार्थ्रप इलेक्ट्रोकीमोग्राफ, टाइप ई० द्वारा किया गया। सभी दशाओं में धारा वोल्टता वक्रों का अंकन भी लिंगेन तथा कोल्थाफ[१४] द्वारा वर्णित परिपथ के अनुसार किया गया। इन धारा–वोल्टता वक्रों को ३०°±०.१ सें० पर लिया गया। समस्त विभव मापन संतृप्त कैलोमल विद्युदग्र (सं० कै० वि०, SCE) के विपक्ष में मापित हुये। निर्देश विद्युदग्र के रूप में ह्यूम तथा हैरिस के संतृप्त कैलोमल विद्युदग्र[१५] का व्यवहार किया गया। सभी प्रयोगों के समय विशुद्धीकृत नाइट्रोजन का वातावरण स्थापित रखा गया।

प्रयुक्त केशिका (Capillary) की निम्न विशिष्टतायें थीं:—

m=२.३६२ मिग्रा० सेक०$^{-१}$, t=३.३६ सेकंड (खुला परिपथ)

$m^{२/३}t^{१/६}$=२.१७१ मिग्रा०$^{२/३}$ सेक०$^{-१/२}$; h=३५ सेमी०।

विलयनों के पी-एच का मापन लीड्स तथा नार्थ्रप पी-एच मापी द्वारा किया गया।

परिणाम तथा विवेचना

२-थायोबार्बिटुरिक अम्ल के पोलैरोग्राफीय आचरण का अध्ययन कई माध्यमों में किया गया, यथा ऐसीटेट प्रतिरोधी, पी-एच ४.७५; फासफेट प्रतिरोधी, पी-एच ६·५; अमोनिया प्रतिरोधी, पी-एच ९.०, तथा बोरैक्स प्रतिरोधी पी-एच ९.२, में। २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल के कतिपय प्रतिनिधि धारा-वोल्टता वक्रों का विवेचन सारणी १ में दिया गया है।

एसीटेट प्रतिरोधी, पी-एच ४·७५: ऐसीटेट प्रतिरोधी के साथ प्राप्त पोलैरोग्रामों में तीन तरंगें, थीं जिनकी विशेषताएँ सारणी १ में अंकित हैं। यह स्पष्ट है कि अम्ल की सान्द्रता बढ़ाने से तरंगे वाम दिशा (ऋणात्मक दिशा) की ओर विचलित होती हैं और सीमांत धारा सान्द्रता की समानुपाती नहीं है। तीनों तरंगों के विसरण क्षेत्र अस्पष्ट हैं।

फासफेट प्रतिरोधी, पी-एच ६·५: जब फासफेट प्रतिरोधी में पोलैरोग्राम प्राप्त किये गये तो दो तरंगें उपलब्ध हुई। प्रथम तरंग का सीमान्त क्षेत्र ०·०v के निकट प्राप्त हुआ जबकि द्वितीय तरंग

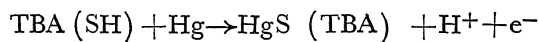
का विसरण क्षेत्र अस्पष्ट था और वह +०·१५v पर था। प्रथम तरंग दूसरी तरंग से काफी छोटी थी। २·८६ × १०⁻⁴ M २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल के साथ प्राप्त पोलैरोग्राम में प्रथम तरंग का $E_{1/2}$ —०·०६v था जबकि द्वितीय तरंग का $E_{1/2}$ +०·०५v पर था। किन्तु ये तरंगें विश्लेषण के योग्य नहीं थीं।

अमोनिया प्रतिरोधी पी-एच ९·००: जब अमोनिया प्रतिरोधी में पोलैरोग्राम प्राप्त किये गये तो लघु धनाग्रीय तरंगें प्राप्त हुईं। प्रथम तरंग का सीमान्त क्षेत्र लगभग —०.०५v के निकट था। २–थायोबार्बिटुरिक अम्ल के १·१५ × १०⁻³ M विलयन के साथ प्राप्त पोलैरोग्राम में प्रथम तरंग का $E_{1/2}$ —०·१५५v था जबकि द्वितीय तरंग का $E_{1/2}$— ०·०८५v पर। किन्तु इन तरंगों का विश्लेषण नहीं किया जा सका क्योंकि इनमें अनियमित क्षेत्र पाया गया।

बोरैक्स प्रतिरोधी, पी–एच ९·२: बोरैक्स माध्यम में २–थायोबार्बिटुरिक अम्ल एक धनाग्रीय तरंग प्रदान करता है जो —०·२v से प्रारम्भ करके ०·१v तक जाती है। इस तरंग के पाद भाग में—०·२v तथा —०·१v के मध्य एक लघु महिष्ठ प्राप्त होता है। इस तरंग में सुस्पष्ट विसरण क्षेत्र होता है जिसे लघु $\left(\frac{id-i}{i}\right)$ को वोल्टता के विपक्ष में आलेखित करके विश्लेषित किया जा सकता है। इससे यह देखा गया कि प्राप्त बिन्दु दो सरल रेखाओं पर स्थित थे। —०·०१v तथा +०·०५v के बीच के बिन्दुओं से एक सरल रेखा प्राप्त होती है जिसका ढाल ०·०५७v है। —०·०२v तथा —०·०७v के मध्य बिन्दु एक दूसरी सरल रेखा में स्थित थे जिसका ढाल—०·११v था।

तरंग का ऊपरी अर्धांश जो ऊपर की ओर उठा रहता है एक उत्क्रमणीय एक-इलेक्ट्रन परिवर्तन की ओर इंगित करता है जब कि निचला अर्धांश अधिक खिंचा हुआ प्रतीत होता है। अतः यह आभास होता है कि —०.०२ तथा —०·०७ के मध्य के वोल्टता-क्षेत्र में विद्युदग्र अभिक्रिया अनुत्क्रमणीय हो जाती है।

यह प्रस्तावित किया जाता है कि २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल के कारण जो धनाग्रीय तरंग प्राप्त होती है वह अम्ल के किसी मरक्यूरस व्युत्पन्न के बनने के कारण है। इस अभिक्रिया को निम्न प्रकार से प्रदर्शित किया जा सकता है:—

$$\text{TBA (SH)} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgS (TBA)} + H^+ + e^-$$

यह अभिक्रिया —०·०१ से लेकर +०·०५ तक के वोल्टता-क्षेत्र में उत्क्रमणीय है। यह सम्भव है कि —०·०२v तथा —०·०७ v के मध्य इलेक्ट्रन स्थानान्तरण-अभिक्रिया मन्द पड़ जाती हो जिससे तरंग का एक हिस्सा खिंचा हुआ प्रतीत होता है।

ताम्र के साथ अभिक्रिया: २-थायोबार्बिटुरिक अम्ल क्यूप्रिक लवण को क्यूप्रस अवस्था में अपचित कर देता है और क्षारीय तथा अम्लीय दशाओं में समान रूप से Cu(I) जटिल निर्मित करता है। इस जटिल का पोलैरोग्राफीय अध्ययन बोरैक्स, अमोनिया, फासफेट तथा ऐसीटेट प्रतिरोधियों में किया गया।

सारणी १

ताप ३०° ± ०·१° से०

सान्द्रता (C) $M \times 10^3$	प्रतिरोधी	पी–एच	प्रथम तरंग		द्वितीय तरंग		तृतीय तरंग		विशेष
			$E_{1/2}$ वोल्टों में	धारा, id μA में	$E_{1/2}$ वोल्टों में	धारा, id μA में	$E_{1/2}$ वोल्टों में	धारा id μA में	
०·५२६	CH_3COOH + CH_3COONa	४·७५	+०·०१	—०·२५	+०·०७	—१·६४	+०·१६	—३·००	तीन तरंगें
१·०००	,,	४·७५	—०·००७	—०·२८	+०·०४	—१·८०	+०·१५	—४·६०	तीन तरंगें
०·२८६	NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4	६·५	—०·०६	—०·२५	+०·०५७	—२·४०	—	—	दो तरंगें
०·५९	NH_4Cl + NH_4OH	९·००	—०·१५५	—०·४०	—०·०८	—२·८०	—	—	दो तरंगें
१·१५	,,	९·००	—०·१५५	—०·४०	—०·०८५	—४·३०	—	—	दो तरंगें
०·५९	बोरैक्स + KCl	९·२	—०·०३	—३·५७	—	—	—	—	एक तरंग
१·०५	,,	९·२	—०·०२	—५·३०	—	—	—	—	एक तरंग
१·७७	,,	९·२	—०·००५	—८·००	—	—	—	—	एक तरंग

यह जटिल ऋणाग्रीय तरंग प्रदान करता है। क्यूप्रिक ताम्र लेकर के भी प्रयोग किये गये। इस दिशा में और कार्य हो रहा है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकद्वय डा० आर० सी० कपूर के अत्यन्त आभारी हैं जिन्होंने इस शोध में अपनी रुचि दिखाई। शोध की अवधि में मुसलिम विश्वविद्यालय के रसायन विभाग के अध्यक्ष डा० ए० आर० किदवई तथा प्रयाग विश्वविद्यालय के अध्यक्ष डा० सत्यप्रकाश ने जो सुविधायें प्रदान कीं, उनके लिए लेखक उनका आभारी है। लेखकों में से एक (टी० डी० सेठ) कौंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च, नई दिल्ली के प्रति आर्थिक सहायता के लिए अपना आभार प्रदर्शित करता है।

निर्देश

१. ग्रुबनर, ओ०। **कलेक्शन जेकोस्लाव केमि० कम्यूनि०** १९५४, १९, १४४।

२. कलाउसेक, एम०, ग्रुबनर, ओ० तथा टाकस्टाइन, ए०। **वही**, १९५४, १९, ११११।

३. स्ट्रिक्स, वार्ड, कोल्थाफ, आई० एम०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९५४, ७४, ४६४६।

४. लायसिंग, डी० एल० तथा कोल्थाफ, आई० एम०। **जर्न० इलेक्ट्रोकेमि० सोसा०**, १९५३, १००, ३३४।

५. त्सुमान, पी०, त्सुमनोवा आर०, टाइ-स्टिंगर, जे०। **कलेक्शन जेकोस्लाव केमि० कम्यूनि०**, १९५५, २०, १३९।

६. कपूर, आर० सी० तथा तिवारी, एस० के०। **जर्न० अनालि० केमि०**, १९६१ १८३, २४।

७. वही। **प्रोसी० नेशन० एके० साइंस (इण्डिया)**, १९५९, २८, ५२।

८. वही। **वही**, १९५९, २८, २७२।

९. वही। **वही**, १९५९, २८, २७८।

१०. कपूर, आर० सी०, अग्रवाल, ओ० पी० तथा सेठ टी० डी०। **कनै० जर्न० केमि०**, १९६१, ३९।

११, १२. त्सुमान, पी०। **कलेक्शन जेकोस्लाव केमि० कम्यूनि०** १९५५, २० ८८३-८८; १५५३, २०, ६४६।

१४. मनूसेक, ओ० तथा त्सुमान, पी०। **वही**, १९५५, २०, १३४०-५२।

१३. लिंगेन, जे० जे० तथा कोल्थाफ, आई० एम०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९३९, ६१, ८२५।

१५. ह्यूम, डी० एन० तथा हैरिस, डब्लू० ई०। **इण्डस्ट्रि० इंजीनि० केमि० एनालि० संस्करण** १९४३, १५, ४६५।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १३३-१३६

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 133-136

तरल की अग्र परिवर्ती विक्षुब्ध गति

हीरालाल अग्रवाल
इंजीनियरिंग कालेज, काशी हिन्दू विश्वविद्यालय, वाराणसी

[प्राप्त—अगस्त २०, १९६३]

सारांश

किसी तरल स्रोत का किसी विश्रामावस्था वाले तरल के साथ विक्षुब्ध मिश्रण किये जाने की द्विमितीय समस्या पर, यदि यह मिश्रण उनके बीच एकाकी परिसीमा में ही घटित होता है, टोलमीन ने विस्तार से विचार किया है और उसे Modern Developments in Fluid Dynamics नामक पुस्तक में संक्षिप्त रूप में दिया है। प्रस्तुत शोध पत्र में इसका और व्यापक हल प्रस्तुत किया गया है। जिस परिसीमा के साथ-साथ मिश्रण घटित होता है उसे अक्षि मान लिया गया है और y अक्षि को इसके लम्बवत् मान लिया गया है। $t=o$ समय पर तरल जो स्थान घेरता है उसके लिये $x \leqslant o$ और तरल का स्रोत जो प्रारम्भ में $x=o$ तल में रहता है तथा x अक्षि के समान्तर U_0 वेग से बहता है, वह x के किसी निश्चित मान पर शान्त तरल से मिलता हुआ माना गया है।

Abstract

Forward unsteady turbulent motion of a fluid. *By* H. L. Agrawal, Engineering College, Banaras Hindu University, Varanasi.

The two-dimensional problem of the turbulent mixing of a stream of fluid with fluid at rest, the mixing taking place along a single boundary between them, has been considered of Tollmien and summarised in Modern Developments in Fluid Dynamics (Ref. 1.). In the present paper a more general solution has been obtained. The axis of x is taken along the single boundary along which the mixing takes place and the axis of y is perpendicular to it. At time $t=o$ the fluid occupies the space for which $x \leqslant 0$, and a stream of fluid, which is initially in the plane $x=0$, flowing parallel to the axis of x with velocity U_0, is supposed to begin to mix with still fluid at some value of x.

१. गति के समीकरण

संवेग स्थानान्तरण सिद्धान्त के अनुसार वेग का समीकरण निम्न प्रकार है :

$$\frac{\partial u}{\partial t}+u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial y}\left[l^2\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2\right] \tag{१}$$

जहाँ पर l मिश्रण-दैर्ध्य है। सातत्य का समीकरण

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \tag{२}$$

है। इन समीकरणों को टालमीन ने अपरिवर्ती गति के लिए हल किया है जिसमें $\frac{\partial u}{\partial t}=0$.

ψ के लिये उन्होंने $Axf(y/x)$ रूप माना है।

हमने परिवर्ती गति के लिए इन समीकरणों को हल करने के लिए यह कल्पना की है कि स्रोतफलन

$$\psi=U_0\,(U_0t-x)^n\,E\,(\eta),$$

है जहाँ कि

$$\eta=\frac{y}{(U_0t-x)^n}$$

इसके वेग घटक निम्न हैं

$$u=\frac{\partial\psi}{\partial y},\ v=-\frac{\partial\psi}{\partial x}$$

अतः

$$u=U_0F'\ (\eta) \tag{३}$$

तथा

$$v=U_0(U_0t-x)^{n-1}\,n[F\,(\eta)-\eta F'\,(\eta)], \tag{४}$$

जहाँ कि F' द्वारा η के प्रति अवकलन सूचित किया गया है। अब हम यह कल्पना करते हैं कि

$$l^2=\frac{1}{2C^3}\,(U_0t-x)^{3n-1} \tag{५}$$

जहाँ C कोई अज्ञात धन स्थिरांक है।

तब समीकरण (१) निम्न रूप में बदल जाता है :—

$$F''(F'''-nC^3F+nC^3\eta)=0 \tag{६}$$

चूंकि $F''=0$ से $u=$ स्थिरांक मिलता है अतः द्वितीय गुणक को शून्य के बराबर करने से जो समीकरण प्राप्त होता है, उस पर विचार कर रहे हैं।

हल इस प्रकार है:—

$$F=\eta+Ae^{n1/3}C\eta+e^{-n1/3}c\eta/2$$
$$\times[B\cos\,(n^{1/3}C\sqrt{3}\,\eta/2)+D\sin\,(n^{1.3}C\sqrt{3}\,\eta/3] \tag{७}$$

जहाँ पर कि A, B, तथा D स्थिरांक हैं।

यदि $n=1$ हो तो इन स्थिरांकों को सरलता से निश्चित किया जा सकता है।

ऐसी दशा में सम्बन्ध (७) निम्न रूप धारण कर लेगा:—

$$F=\eta+Ae^{C\eta}+e^{-C\eta/2}\ [B\cos(C\sqrt{3}\,\eta/2)+D\sin(C\sqrt{3}\,\eta/2)]$$

२. **निम्न परिसीमित अवस्थाओं के द्वारा स्थिरांक ज्ञात किये जाते हैं :—**

$$U=U_0,\ \frac{\partial u}{\partial y}=0 \text{ जब कि } \eta=\eta_1$$

अर्थात् $F'=1$ तथा $F''=0$ जब कि $\eta=\eta_1$;

$$u=0,\ \frac{\partial u}{\partial y}=0 \text{ जब कि } \eta=\eta_2$$

अर्थात् $F'=F''\neq 0$ जब कि $\eta=\eta_2$;

अतः स्थिरांक निम्न प्रकार हैं:—

$$A=-\frac{0{\cdot}049}{C},\quad B=-\frac{0{\cdot}296}{C},\quad D=-\frac{0{\cdot}513}{C}$$

$$\frac{C\sqrt{3}}{2}\,\eta_1=1{\cdot}047 \quad \text{तथा}\ \frac{C\sqrt{3}}{2}\,\eta_2=2{\cdot}094$$

३. ऊपर जिस अवकल समीकरण पर विचार किया गया है उससे नियन्त्रित होने वाला एक अन्य प्रमेय है जो एक अनन्त पट्टिका पर किसी तरल की अग्रवर्ती विक्षुब्ध गति है जिसकी विशिष्ट दशा की विवेचना निगम[२] द्वारा हो चुकी है। अनन्त पट्टिका को $y=0$ समीकरण द्वारा पारिभाषित किया जाता है। यह xz तल में अवस्थित है। पट्टिका की लम्बाई की दिशा को x अक्षि मान लिया जाता है और y अक्षि इस पर लम्ब होती है। $t=0$ समय पर तरल उतना स्थान ग्रहण करता है जिसके लिये $x\leqslant 0$ तथा तरल का अग्र पृष्ठ जो प्रारम्भ में $x=0$ तरल पर रहता है, वह स्थिर वेग U_0 से x की दिशा में गतिमान होना प्रारम्भ कर देता है। ऐसी दशा में अवकल समीकरण पूर्ववत रहे आते हैं, केवल परिसीमित अवस्थायें ही बदलती हैं। निगम ने स्रोत फलन ψ के लिये निम्न रूप माना है:—

$$\Psi=U_0\sqrt{(U_0t-x)}f(\eta)$$

जहाँ पर कि

$$\eta=\frac{y}{\sqrt{(U_0t-x)}}$$

प्रस्तुत शोध निबन्ध में स्रोत फलनों के व्यापक रूप का हल प्रस्तुत किया गया है। निगम द्वारा प्रस्तुत हल हमारे हल की विशिष्ट दशा है।

इसका हल, पूर्ववत् निम्न होगा :—

$$F=\eta+Ae^{n1/3}\,C\eta+e^{-n1/3}C\eta/2$$

$$\times[B\cos(n^{1/3}C\sqrt{3}\,\eta/2)+D\sin(n^{1/3}C\sqrt{3}\,\eta/2)] \qquad (८)$$

जहाँ पर कि A, B, तथा D स्थिरांक हैं।

४. स्थिरांकों का निश्चयन निम्न सीमित अवस्थाओं के द्वारा किया जाता है :—

$$u=v=0 \text{ जब } y=0,\ x\leqslant U_0 t,$$

अर्थात् $F(0)=F(0)=0$ जहाँ $\eta=0$;

तथा $u=U_0$ जब कि $x=U_0 t$ तथा $y>0$

अर्थात् $F'(\infty)=1$ जब कि $\eta=\infty$

फलतः स्थिरांक

$$A=B=0 \text{ तथा } D=-\frac{2}{n^{1/3}C\sqrt{3}}$$

तब सम्बन्ध (८) निम्न रूप धारण करेगा :—

$$F=\eta-\frac{2}{n^{1/3}C\sqrt{3}}\,e^{-n1/3C\eta/2}\sin(n^{1/3}\ C\sqrt{3}\,\eta/2) \qquad (९)$$

$$u=U_0\ \left[1-\frac{2}{\sqrt{3}}e^{-n/3C\eta/2}\times sin\left(\frac{\pi}{3}-n^{1/3}C\sqrt{3}\eta/2\right)\right], \qquad (१०)$$

तथा

$$v=U_0\ (U_0 t-x)^{n-1}\frac{2n}{V_3}e^{-n1/C3\eta/2}$$

$$\times\left[\eta\ sin\left(\frac{\pi}{3}-n^{1/3}C\sqrt{3}\eta/2\right)-\frac{1}{n^{1/3}C}sin(n^{1/3}C\sqrt{3}\eta/2)\right] \qquad (११)$$

अब (९), (१०) तथा (११) में $n=\frac{1}{2}$ तथा $C=(२)^{1/3}C_1$ रखने पर जहाँ कि C_1 एक अज्ञात स्थिरांक है, हमें निगम की दशा प्राप्त हो जाती है।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक, स्वर्गीय डा० गोरखप्रसाद, गणित विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय के प्रति अपना आभार प्रदर्शित करता है जिनके निर्देशन में यह कार्य हुआ था।

निर्देश

१. गोल्डस्टाइन, एस०। *Modern Developments in Fluid Dynamics.* (आक्सफोर्ड) १९३८, भाग २, पृष्ठ ५९७।

२. निगम, एस० डी०। **बुले० कलकत्ता मैथ० सोसा०,** १९५१,४३, १४९।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १३७-१४२

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 137-142

द्वि-अंगी विलयनों के पृष्ठ तनावों पर एक अध्ययन
(भाग १)
बुलिगिन्स्की के समीकरण का परीक्षण

वि० रा० शास्त्री, क० डु० वर्मा, तथा ह० गो० असावा

रसायन विभाग, होल्कर विज्ञान महाविद्यालय, इन्दौर

[प्राप्त—दिसम्बर ५, १९६३]

सारांश

प्रस्तुत प्रपत्र में, अकार्बनिक लवणों के जलीय विलयनों के पृष्ठ तनावों एवं उनकी सांद्रताओं के संबंध में बुलिगिन्स्की के ऋजुरेखीय समीकरण $\gamma=\gamma_0\{W+K(1-W)\}$ के प्रायोगिक परीक्षण के संबंध में विस्तृत विवरण है। यह पाया गया है कि उक्त समीकरण महत्तम बुदबुद दाब पद्धति द्वारा सत्यापित नहीं होता। स्थिरांक 'K' का मूल्य $NaNO_3$, KNO_3, एवं NH_4NO_3 तथा KCl के विलयनों से शनैः शनैः लवण की ग्रामाणु आंशिकता की न्यूनता के साथ साथ बढ़ता है जबकि $NaCl$ एवं NH_4Cl के विलयनों में न्यूनतर होता जाता है। इसके अतिरिक्त Na_2SO_4 एवं KI के विलयनों के लिये ग्रामाणु आंशिकता एवं पृष्ठ तनावों के मध्य तैयार किये गये प्रतिनिधि आलेख यह प्रदर्शित करते हैं कि ऋजु रेखायें नहीं, वरन् अतिपरावलयिक या घातीय वक्र रेखाओं की सम-रूपक रेखायें प्राप्त होती हैं। ये सब तथ्य किन्हीं अन्य समीकरणों की संप्रयोगिता की ओर इंगित करते हैं।

Abstract

Studies in surface tensions of binary solutions (Part I). Test of Buliginsky's equation. *By* V. R. Shastry, K. D. Varma and H. G. Asawa, Department of Chemistry, Holkar Science College, Indore.

Buliginsky's linear equation $\gamma=\gamma_0 \{W+(1-W)\}$ for the surface tensions of binary solutions of salts and their concentrations has been tested. It has been found by the maximum bubble pressure method that the value of the constant 'K' gradually

increases with decreasing concentrations of the salts in the case of the solutions of $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3 and KCl while it decreases in the case of the solutions of $NaCl$ and NH_4Cl. Further, the plots of x against r, for the solutions of Na_2SO_4 and KI show that straight lines are not obtained, instead, regular curves of hyperbola or exponential type are produced. Similar behaviours are observed in the case of various other salts. Applicability of some other equations is, therefore, indicated.

अकार्बनिक लवणों के द्वि-अंगी जलीय विलयनों के पृष्ठ तनावों एवं उनकी सांद्रताओं को संबंधित करने वाला समीकरण सर्वप्रथम बुलिगिन्स्की[1] के द्वारा निम्न लिखित रूप में प्रस्तुत किया गया था :--

$$\gamma=\gamma_0\{W+K(1-W)\}$$

जहाँ γ= विलयन का पृष्ठ तनाव

r_0=शुद्ध जल का पृष्ठ तनाव

W=जल का ग्रामाणु अंश

K=लवण विशेष पर निर्भर स्थिरांक

NH_4Cl एवं KNO_3 के विलयनों के हेतु प्रस्तुत उपर्युक्त ऋजुरेखीय समीकरण का परीक्षण क्विके[2], व्होल्कमेन[3], रोदर[4], एवं ट्रॉबे[5], ने अन्य कई लवणों के विलयनों पर किया एवं इसे सत्य पाया। बुलिगिन्स्की[1] के उपर्युक्त समीकरण का सत्यापन करते हुए क्विके[2] ने यह पाया कि धात्विक क्लोराइडों, सल्फेटों एवं नाइट्रेटों के समान तुल्यभारांश विलयन के पृष्ठ तनावों का समान उन्नयन करते हैं, किन्तु व्होल्कमेन ने उक्त परिणाम के विरुद्ध मत प्रकट किया। हैडवीलर[6] ने भी क्विके[2] के उपर्युक्त परिणाम का परीक्षण किया एवं इसे अंशतः ही शुद्ध पाया। उपलब्ध समस्त साहित्य के अध्ययन से प्रतीत होता है कि बुलिगिन्स्की के समीकरण का अत्यन्त सावधानीपूर्वक पुनः परीक्षण नहीं किया गया है। चूंकि हैडवीलर[6] ने बुलिगिन्स्की एवं क्विके के कुछ परिणामों के संबंध में शंका प्रकट की है, अतः हमने यह उचित समझा कि बुलिगिन्स्की के उपर्युक्त समीकरण का भी सावधानीपूर्वक परीक्षण किया जाय क्योंकि हमें उत्तम विश्वसनीय एवं आधुनिक यांत्रिक उपादान एवं शुद्ध रासायनिक यौगिक उपलब्ध थे। इसके अतिरिक्त इन शोधकर्त्ताओं द्वारा केशिका उन्नयन (capillary rise) या बिंदु-भार पद्धति का उपयोग किया था जबकि हमने महत्तम बुदबुद-दाब' पद्धति का प्रयोग किया है। यह परिलक्षणीय है कि कई उदाहरणों में प्रथमोक्त दोनों पद्धतियों के परिणामों का महत्तम बुदबुद्-दाब पद्धति के परिणामों से अंतर होता है। अतः हमारा यह भी दृष्टिकोण रहा है कि महत्तम बुदबुद-दाब पद्धति द्वारा किस प्रकार के परिणाम प्राप्त होते हैं यह भी देखा जाय।

प्रयोगात्मक

दाब मापी (manometer) में मेथिलीन ब्ल्यू द्वारा नीलाभीकृत ऐलकोहल का उपयोग किया गया था एवं दावमापी की दोनों भुजाओं में ऐलकोहल की ऊर्द्धताओं का अंतर ज्ञात करने के हेतु सेंटीमीटर के शतांश तक का अंतर माप सकने वाले ऊर्द्धतामापी (cathetometer) का उपयोग किया गया था। ताप-स्थापक

प्रणाली $\pm$०·५° तक ताप स्थिर रख सकती थी। सभी विलयन वैश्लेषिक कोटि के थे। विलेयक जल विशुद्ध एवं पुनः आसवित था। प्रत्येक अवलोकन की तीन तीन बार पुनरावृत्ति कर ली गई।

निम्नलिखित समस्त सारणियों में

(१) विशुद्ध जल का पृष्ठ तनाव=४०=७२·१३ (प्रेक्षित)

(२) ताप=२४° से०

सारणी १

सोडियम क्लोराइड के जलीय विलयन

W	$1-W$	γ	K
०·९१०१	०·०८९८	८३·८३	२·७८
०·९१९९	०·०८००९	८१·३४	२·६०
०·९२९९	०·०७००१	७९·२७	२·३९
०·९३४७	०·०६५२४	७८·९४	२·४४
०·९४९८	०·०५०१२	७७·३६	२·४२
०·९६०१	०·०३९८५	७४·८४	१·८७
०·९६८५	०·०३१४९	७४·०८	१·८३

सारणी २

पोटैसियम क्लोराइड के जलीय विलयन

W	$1-W$	γ	K
०·९३०२	०·०६९७	७७·८४	२·१४
०·९३९९	०·०६००	७७·६१	२·२४
०·९४९२	०·०५०४	७६·७४	२·२५
०·९६०२	०·०३९७	७५·८६	२·२८
०·९६९७	०·०३०२६	७५·००	२·३१
०·९७९९	०·०२००	७४·१५	२·३५
०·९८९९	०·०१०४	७३·२०	२·३८

सारणी ३

अमोनियम क्लोराइड के जलीय-विलयन

W	$1-W$	γ	K
·९१०७	·०८९२८	७९·९७	१·११४
·९२०७	०·०७९२५	७७·७८	१·०८०
·९३९४	·०६०५४	७७·६६	१·०७६
०·९४९४	·०५०५२	७७·६१	१·०७५
०·९६९८	·०३०१२	७६·३२	१·०५५
०·९८११	·०१८८६	७५·२५	१·०४०

सारणी ४

सोडियम नाइट्रेट के जलीय-विलयन

W	$1-W$	γ	K
०·८९९८	·१००२	८३·९५	२·६३
·९१०६	·०८९४१	८३·५१	२·७६
·९१९५	·०८०४६	८२·७९	२·८४
·९२९३	·०७०६२	८२·३३	३·०२
·९३९९	·०६००८	८१·५८	३·१८
·९६०३	·०३९७०	७९·५८	३·६०

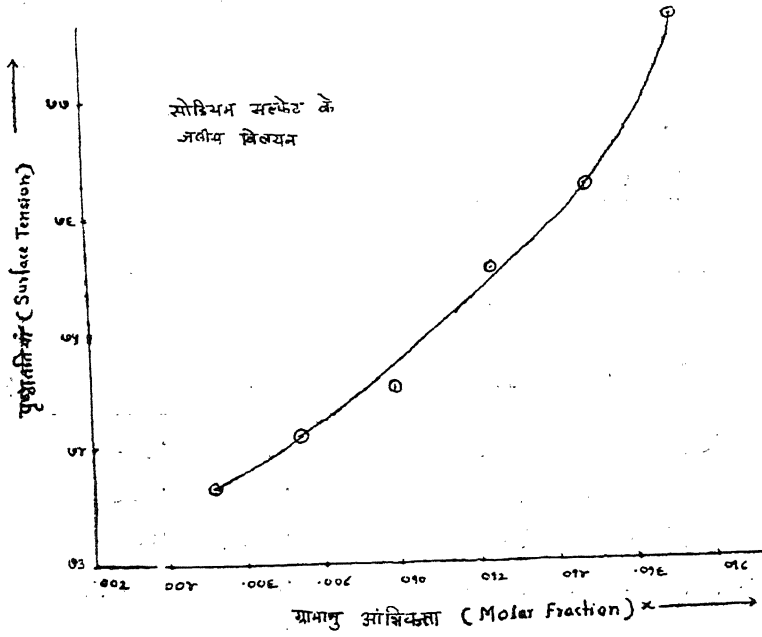
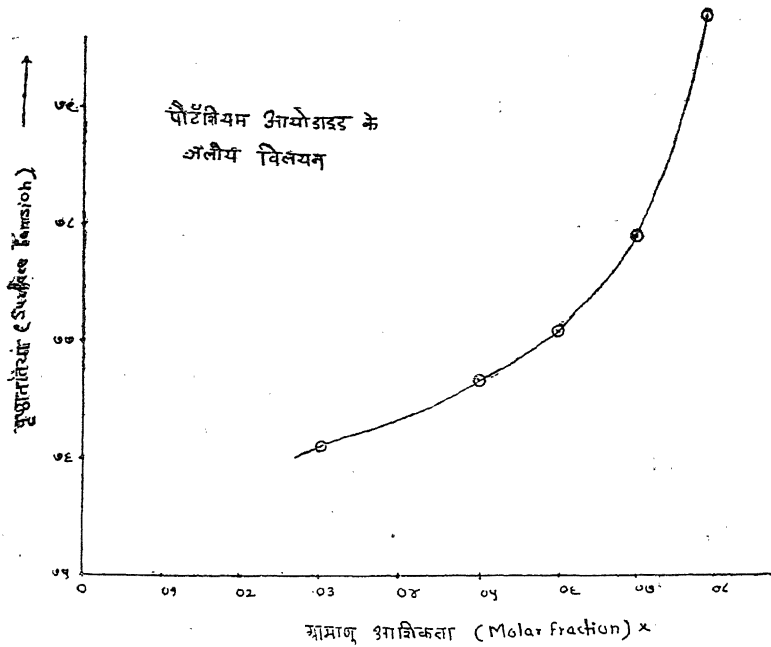
सारणी ५

पोटैसियम नाइट्रेट के जलीय विलयन

W	$1-W$	γ	K
०·९५०४	०·०४९५२	७९·५०	३·०४
·९५९९	·०४००७	७७·९८	३·९७
·९६९९	·०३००१	७६·४२	२·९८
·९७९७	·०२०२१	७५·०७	३·०७
·९८९९	·०१००१	७४·०३	३·५०
·९९१०	·००८९९	७३·९३	३·६०

सारणी ६

अमोनियम नाइट्रेट के जलीय विलयन

W	$1-W$	γ	K
·८३९६	·१६०४	८३·७१	२·००३
·८६०९	·१३९१	८२·८४	२.०६
·८७९७	·१२०३	८२·६४	२·२०
·८९९३	·१००७	८१·९६	२·३४
·९१९९	·०८००७	८०·९१	२·५१
·९६०२	·०३९७९	७९·०७	२·७९

चित्र १

चित्र २

विवेचना

यह देखा जा सकता है कि बुलिगिन्स्की का समीकरण ऋजुरेखीय है अतः इस तरह भी लिखा जा सकता है।

$$\gamma = K_1 W + K_2$$

जहाँ K_1 एवं K_2 स्थिरांक हैं।

समीकरण के इस स्वरूप के अनुसार यदि जल अथवा लवण के ग्रामाणु अंश (molar fraction) एवं पृष्ठ तनाव के मध्य आलेख चित्र खींचें जायें तो ऋजुरेखायें प्राप्त होनी चाहिये। किंतु Na_2SO_4 एवं KI के लिये तैयार किये गये आलेख चित्र (चित्र १,२) स्पष्टतः प्रदर्शित करते हैं कि ऋजु-रेखायें नहीं वरन् वक्र रेखायें प्राप्त होती हैं, जिनका स्वरूप अतिपरावलयिक या घातवक्रीय रेखाओं का समरूपक है। वक्र रेखाओं का यही स्वभाव २० से भी अधिक लवणों के विलयनों में पाया गया है। यह अवलोकन स्पष्टतः प्रदर्शित करता है कि बुलिगिन्स्की का समीकरण सत्यापित नहीं होता। और भी, यदि बुलिगिन्स्की का समीकरण सही है तो स्थिरांक K का मूल्य स्थिर होना चाहिये किन्तु सारणी १ से ६ तक से यह प्रदर्शित होता है कि K का मान स्थिर नहीं रहता वरन् लवण की ग्रामाणुक अंश की न्यूनता के साथ ही शनैः शनैः KCl, $NaNO_3$ KNO_3 एवं NH_4NO_3 के विलयनों के उदाहरणों में बढ़ता जाता है जबकि $NaCl$ एवं NH_4Cl के उदाहरणों में न्यूनतर होता जाता है। यही परिणाम अन्य कई लवणों के लिये भी पाया गया है। स्थिरांक K की अपेक्षित स्थिरता के स्थान पर इतने अधिक लवणों के उदाहरणों में शनैः शनैः अभिवृद्धि या न्यूनता से स्वभावतः निम्नलिखित परिणाम निकाले जा सकते हैं।

(१) बुलिगिन्स्की का समीकरण महत्तम-बुदबुद् दाब पद्धति द्वारा प्राप्त परिणामों से मेल नहीं खाता।

(२) किसी अन्य वक्ररेखीय समीकरण की सम्प्रयोजनीयता के संबंध में पूर्व संभावना की जा सकती है। इस दिशा में कार्य प्रगतिशील है।

कृतज्ञता ज्ञापन

हम श्री सोपान नारखेड़े को उनकी सहायता के हेतु तथा प्रोफेसर डा० भागवत को उनके सतत मार्ग-दर्शन, प्रेरणा एवं सुविधा दान के हेतु धन्यवाद देते हैं।

निर्देश

१. बुलिगिन्स्की। **अन्न० फिजी०, १८६८, १३४,** ४४०।
२. क्विंके। **वही,** १८७७, १६०, ३३७ एवं ५६०।
३. व्होल्कमॅन। **वही, १८८२, १७,** ३५३।
४. रोदर। **वही,** १८८४, २१, ५७६।
५. ट्रॉवें। **जर्न० प्रेक्ट० केमि०,** १८८५, **३१,** १७७।
६. हेडवीलर। **अन्न० फिजी०,** १९१०, **३३,** १४५।
७. पार्टिंगटन। **एन एडव्हान्स्ड ट्रिएटाइज ऑन फिजिकल केमिस्ट्री** (लांगमेन्स), (१९५१) पृष्ठ १९८।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका
१९६३, ६, १४३-१५०

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, 6, 143-150

द्रवविरोधी कोलायडों का स्थायित्व—भाग ७

(विक्षेपी-माध्यम के विभिन्न पारविद्युत स्थिरांकों पर जलीय फेरिक आक्साइड विलयों का स्थायित्व)

सत्येश्वर घोष तथा कृष्णचन्द्र नन्द

रसायन विभाग, जबलपुर विश्वविद्यालय, जबलपुर

[प्राप्त—अक्टूबर ८, १९६३]

सारांश

द्रव विरोधी कोलायडों के स्थायित्व में पारविद्युत स्थिरांक भी एक महत्वपूर्ण कारक होता है। प्रस्तुत शोधनिवन्ध में यह दिखाया गया है कि डायोक्सेन या फार्मामाइड जैसे अविद्युद्विश्लेष्य भी, जिनका कोई विशिष्ट प्रभाव नहीं पड़ता है, क्रेक की विधि द्वारा प्राप्त जलीय फेरिक आक्साइड के विलय के स्थायित्व को प्रभावित करते हैं जिसकी विवेचना इस प्रकार की जा सकती है कि वे कोलायडीय कणों के विद्युत आवेश को कम कर देते हैं और उन्हें अधिक अस्थाई बना देते हैं। किन्तु जहाँ इन कणों द्वारा वहनीय आवेश अल्प होता है या जहाँ अविद्युद्विश्लेष्य की कम मात्रा प्रयुक्त की जाती है उस दशा में विलय कुछ-कुछ स्थायी हो सकता है। फलतः अधिक शुद्ध विलयों में सुग्राहिता की मात्रा कम होती है किन्तु यदि विक्षेपी माध्यम का पारविद्युत स्थिरांक उच्चतर हो तो इसके विलोम परिणाम प्राप्त होंगे।

Abstract

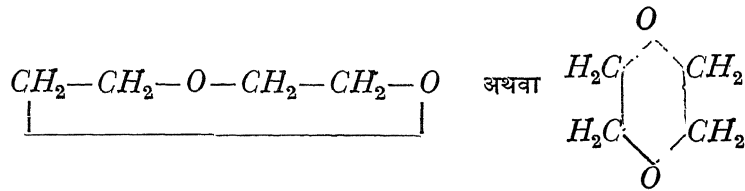
Stability of lyophobic colloids, Part VII. Stability of hydrous ferric oxide sols at the varying dielectric constants of the dispersing medium. *By* K. C. Nand and S. Ghosh, Department of Chemistry, University of Jabalpur, Jabalpur.

Dielectric constant is also one of the important factors in defining the stability of lyophobic sols and it has been shown in this investigation that the effect of such non-electrolytes as dioxane or formamide which may not possess any specific effect, yet they affect the stability of the sols of hydrous ferric oxide obtained by Krecke's method, is mainly due to a change in the dielectric constant of the dispersing medium, which lowers the electric charge on the colloidal particles and thus rendering them more unstable, however, where the electric charge carried by the particles is itself low, or where the lesser amounts of non-electrolyte is employed, the sol may become slightly

stable. Thus, the extent of sensitisation is less for the sols of greater purity and reverse is the case at the higher values of the dielectric constant of the dispersing medium.

किसी अविद्युद्विश्लेष्य द्वारा विक्षेपी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांक में परिवर्तन के विलय के स्थायित्व पर जो प्रभाव पड़ता है, उस पर विभिन्न कार्यकर्त्ताओं द्वारा बल दिया गया है।[१] फ्रूण्डलिक[२] का अभिमत है कि पारविद्युतस्थिरांक के घटाने से कोलायडीय इकाइयों का आवेश घटता है जबकि कीसॉम[३] ने यह निष्कर्ष निकाला है कि यूरिया तथा ग्लाइकॉल के द्वारा आर्सीनियस सलफाइड विलय के पारविद्युत स्थिरांक के बढ़ाने से स्थिरीकरण उत्पन्न होता है, फिर भी, विक्षेपी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांक में ह्रास लाने से स्टर्न अधिशोषण विभव में परिवर्तन होगा जिससे कोलायडीय कणों के पृष्ठ-विभव में कमी हो जावेगी। फलतः पारविद्युत स्थिरांक के अवनमन द्वारा विलय का स्थायित्व किसी विद्युद्विश्लेष्य के प्रति घट सकता है फिर भी इसे व्यापक नियम नहीं बना सकते क्योंकि इस प्रभाव की प्रकृति विशिष्ट है।[४] इस प्रकार से स्थायित्वकारियों द्वारा कोलायडीय पृष्ठ पर या तो जलयोजन बढ़ सकता है या अन्तरापृष्ठीय तनाव को कम हो सकता है अथवा अधिशोषण क्षमता में स्थायित्व लाने वाले तथा स्कंदक आयनों के प्रति कोई परिवर्तन हो सकता है। अतः विक्षेपित पदार्थ के पृष्ठ-गुणधर्म अत्यधिक संशोधित हो सकते हैं जिसके कारण या ता सुग्राहिता या स्थायित्व आवेगा। किसी अविद्युद्विश्लेय द्वारा विलय के स्थायित्व पर पारविद्युत स्थिरांक के महत्व को समझने के लिये अन्य सभी कारकों को निम्नतम बनाना होगा। डायोक्सेन अथवा १, ४ डाइएथिलीन डाइऑक्साइड एक कार्बनिक द्रव है जिसका संघटन निम्न प्रकार होता है:—

$$CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O \quad \text{अथवा} \quad H_2C(CH_2)O(CH_2)CH_2O$$

(वलय: O — H_2C, CH_2 — H_2C, CH_2 — O)

यह आयनिक विलयन के गुण धर्मों पर परिवर्तनशील पारविद्युत स्थिरांक के प्रभाव का अध्ययन करने के लिए एक महत्त्वपूर्ण विलायक सिद्ध हो रहा है क्योंकि इसकी संरचना संमितीय है।[५] इसका द्विध्रुवआघूर्ण अत्यल्प होता है जो कभी कभी शून्य भी हो सकता है। फिर भी यह जल जैसे अत्यधिक ध्रुवीय यौगिक के साथ सभी अनुपातों में पूर्णतः मिश्रणीय है। यही नहीं, इसके लवण क्षेपण के लिए प्रवल विद्युद्विश्लेष्यों की अत्यधिक मात्रायें प्रयुक्त करनी पड़ती हैं। साथ ही जल के साथ न तो इसकी अन्तराक्रिया होती है और न जलयोजन गुणधर्म ही पाये जाते हैं। यही कारण है कि क्राउस तथा फुआस[६] ने प्रवल विद्युद्विश्लेष्यों की चालकता को डायोक्सेन जल मिश्रणों में मापा। ऐसे प्रयोगों को विद्युद्वैश्लोषिक विलयन में घटित होने वाली जटिल अन्तराक्रियाओं के स्पष्टीकरण के लिये भी अपनाया गया है।[७-१०] अतः स्पष्ट है कि द्रवविरोधी विलय के स्थायित्व पर पारविद्युत स्थिरांक का अत्यधिक प्रभाव होता है किन्तु अभी तक ऐसे प्रभावों का अध्ययन कोलायडीय विक्षेपणों के साथ सम्पन्न नहीं हुआ है।

प्रस्तुत शोध कार्य में हमने इसी दृष्टि से डायोक्सेन-जल मिश्रणों का व्यवहार द्रव विरोधी विलयों के स्थायित्व के अध्ययन में किया है क्योंकि यह जल के साथ हाइड्रेट बनाने तक निष्क्रिय रहा आता है। उच्चतर

सारणी

विलय के नमूने	४१·७१	५०·५२	५९·२४	६७·९८	७१·१९	७६·७६	७७·३२	७७·९२	७९·२९	८०·८८	८२·५१
पारविद्युत स्थिरांक मान											
क्लोराइड आयन के अवक्षेपण मान											
क	०·०४२०	०·०४५५	०·०४७०	०·०४८५	०·०५०५	०·०४८०	०·०४६०	०·०४७५	०·०४९०	०·०५००	०·०५२८
ख	०·०२५४	०·०२७०	०·०२९२	०·०३१०	०·०३३०	०·०३००	०·०२७०	०·०२९०	०·०३१२	०·०३२५	०·०३४८
ग	०·०१३२	०·०१५०	०·०१६५	०·०१७५	०·०१९५	०·०१६०	०·०१२५	०·०१४०	०·०१५२	०·०१७४	०·०२००
सलफेट आयन के अवक्षेपण मान $\times$ १०³											
क	०·५१९६	०·५४५२	०·६५७५	०·५८०६	०·५९५५	०·५७६०	०·५४४०	०·५६५०	०·५८४०	०·५९८१	०·६१८५
ख	०·३९२९	०·४०७७	०·४१९०	०·४४८५	०·४६२५	०·४३००	०·४०७७	०·४२०५	०·४४१२	०·४५६३	०·४८३७
ग	०·२०९७	०·२३९०	०·२६०५	०·२६८५	०·२९८९	०·२५६०	०·२०७५	०·२३९४	०·२४६३	०·२६४५	०·२८६०
फेरीसाइनाइड के अवक्षेपण मान $\times$ १०⁵											
क	०·८४३०	०·८६०७	०·९०४६	०·९२१८	०·९४९०	०·९११६	०·८८९६	०·९०८५	०·९२१४	०·९३५०	०·९५८१
ख	०·६८६८	०·७००६	०·७३६७	०·७७९८	०·८०८५	०·७५३०	०·७१७१	०·७३४३	०·७६८७	०·७७८५	०·७९८७
ग	०·५२०४	०·५४५०	०·५६०७	०·५८९८	०·६००१	०·५५६१	०·५०७५	०·५२८८	०·५४६०	०·५६१२	०·५८८२

पारविद्युत स्थिरांक पर भी विलयों के स्थायित्व का अध्ययन आवश्यक प्रतीत हुआ। किन्तु ऐसे अध्ययनों के लिये शायद ही कोई उदासीन प्रकृति वाला कार्बनिक द्रव उपयुक्त हो। किन्तु फिर भी हमने इस अध्ययन में फार्मामाइड को प्रयुक्त किया है। यह जल के साथ सभी अनुपातों में मिश्रणीय हैं। प्रबल क्षार में यह कुछ-कुछ अम्लीय आचरण प्रदर्शित करता है जब कि जलीय विलयन में यह पूर्णतया उदासीन रहता है। जल के साथ डायोक्सेन तथा फार्मामाइड के मिश्रणों के पारविद्युतस्थिरांक पूर्णवर्णित विधि[११] द्वारा ज्ञात किये गये। अव-क्षेपण कराने वाले आयनों की स्कंदनक सान्द्रतायें न प्रयुक्त करके उनकी सक्रियता प्रयुक्त की गई है।

प्रयोगात्मक

हमने जलीय फेरिक आक्साइड के तीन धनावेशित विलय क, ख, ग, जिनके पी-एच क्रमशः २·२ ३·६ तथा ४·६ थे, क्रेके की विधि द्वारा तैयार किये जिनमें ३·६२३ ग्राम Fe^{+3} प्रति लीटर विद्यमान था। इन विलयों की शुद्धि (Fe^{+3}/Cl^{-}) क्रमशः ५.६, १७.१, तथा ३४.१ थी। इन विलय नमूनों के तैयार करने की विधि पूर्ववत रखी गई।[१२]

हमने इन तीनों विलयों में डायोक्सेन अथवा फार्मामाइड के कारण विक्षेपी माध्यम के भिन्न भिन्न पार-विद्युत स्थिरांक मानों पर विभिन्न स्कंदनक ऋणायनों के द्वारा ३० $\pm$ ०·०१^0 से० पर पूर्ण स्कंदन के समय ज्ञात किया है।

हमने यह प्रेक्षण किया है कि समस्त विद्युद्विश्लेष्यों के अवक्षेपण मान प्रेक्षण काल पर इतना निर्भर करते हैं कि जब स्कंदन का समय अल्पतर होता है तो डायोक्सेन का प्रभाव अधिक स्पष्ट होता है अपेक्षा उस दशा में जब स्कंदनक विद्युद्विश्लेष्य की अल्पतर मात्रा डालकर स्कंदन के काल को अधिक कर दिया जाता है। फार्मामाइड द्वारा इसके विपरीत प्रभाव देखे जाते हैं। इस प्रकार यह देखा गया कि समय के साथ-साथ सुग्राहिता (sensitization) की मात्रा घटती गई जबकि स्थायित्व में समय के साथ वृद्धि हुई। इस दृष्टि से हमने स्कंदन के अत्यन्त अल्प समय के लिये अवक्षेपण मानों को ग्राफीय विधि से ज्ञात करके अपने अध्ययनों में समय कारक को सर्वथा निषेध बना दिया है। इनको निम्न सारणी में क्लोराइड, सलफेट तथा फेरीसाय-नाइड इन स्कंदनक ऋणायनों के सक्रिय भारों के रूप में सम्मिलित कर दिया है। इन्हीं मानों को तत्सम्बन्धी विलयों के स्थायित्व के मापदण्ड के रूप में स्वीकार किया गया है।

विवेचना

सारणी १ में अंकित प्रेक्षणों के आधार पर निम्न निष्कर्ष निकाले जा सकते हैं:—

(क) विलयों के स्थायित्व का क्रम विलय **क** > विलय **ख** > विलय **ग** है। दूसरे शब्दों में यह कह सकते हैं कि जिस विलय में मुक्त विक्षेपण (peptising) आयन की जितनी ही अधिक मात्रा होगी वह उतना ही स्थायी होगा।

(ख) विलयनों का स्थायित्व विक्षेपणकारी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांक के साथ साथ परिवर्तित होगा। इस प्रकार सामान्यतः पारविद्युतस्थिरांक के घटने से विलय कम स्थायी हो जावेंगे और यदि शुद्ध जल

की अपेक्षा पारविद्युतस्थिरांक अधिक होंगे तो इसके विपरीत परिणाम प्राप्त होगा । किन्तु यह अत्यंत रोचक बात है कि जब क्लोराइड आयन के साथ स्कंदन का अध्ययन किया जाता है तो सर्वप्रथम जब डायोक्सेन मिलाकर पारविद्युत स्थिरांक घटाया जाता है तो १०% डायोक्सेन की मात्रा मिलाये जाने तक (पारविद्युत स्थिरांक ६७·९८) स्थायित्व देखा जाता है । इसी प्रकार जब फार्मामाइड मिलाया जाता है तो सर्वप्रथम सुग्राहिता (sensitization) प्रेक्षित की जाती है और फिर उसके पश्चात् नियमित स्थायित्व । किन्तु द्विसंयोजक तथा त्रिसंयोजक अवक्षेपणकारी आयनों के साथ सामान्य परिणाम प्राप्त होते हैं अर्थात् पारविद्युतस्थिरांक के घटते ही स्थायित्व भी घट जाता है ।

(ग) जिन विलयों में विक्षेपण विद्युद्विश्लेष्य की मात्रा अधिक होती है (अर्थात् उच्च पी-एच मान की अपेक्षा निम्न पी-एच मान वाले) उनमें सुग्राहिता अथवा स्थायित्व की मात्रा अधिक स्पष्ट होती है । दूसरे शब्दों में यह कहा जा सकता है कि अधिक शुद्धि वाले विलय अविद्युतद्विश्लेष्यों के प्रति अपेक्षतया न्यूनतर सुग्राहिता प्रदर्शित करते हैं ।

हमने[13] अपनी एक पूर्व सूचना में यह दिखाया है कि ज्यों ही विक्षेपण माध्यम का पार-विद्युतस्थिरांक, E घटाया जाता है त्योंही कोलायडीय कणों पर विद्युत आवेश घट जाता है । इसके साथ ही साथ द्विगुण-स्तर, K की दूरी भी घट जाती है जैसा कि निम्न व्यंजक से स्पष्ट है :—

$$\frac{1}{K}=\left(\frac{8\pi ne^2z^2}{E.K.T}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (१)$$

हमारे परिणामों से यह सिद्ध होता है कि विलय के स्थायित्व को पारिभाषित करते समय पारविद्युत स्थिरांक का अवनमन एक प्रमुख कारक के रूप में होता है क्योंकि यह कोलायडीय कणों के पृष्ठ पर के विद्युत आवेश को कम करने का प्रयास करता है । फिर भी यह प्रभाव पारविद्युत स्थिरांक में ह्रास के अनुलोमानुपाती नहीं है । स्थायित्व लाने वाले आयन की सान्द्रता में वृद्धि के साथ ही हमें यह आशा करनी चाहिए कि कोलायडीय कणों पर विद्युत आवेश अधिक होगा और ऐसे विलयों में जिनमें स्थायित्व लाने वाले विद्युत-द्विश्लेष्यों की मात्रा काफी अधिक होगी, उनमें यह प्रभाव अधिक स्पष्ट होगा । फ्यूण्डलिक[14] ने यह प्रस्तावित किया था कि जल से काफी कम पारविद्युतस्थिरांक वाले कार्बनिक अविद्युद्विश्लेष्य की कोलायडीय इकाइयों के पृष्ठ पर अधिशोषण के कारण आवेश घट जाता है जिससे सुग्राहिता प्रतिफलित होती है । उसने कोलायडीय पृष्ठ पर विद्युत आवेश एवं विक्षेपित पदार्थ के पारविद्युतस्थिरांक में एक सरल सम्बन्ध का उल्लेख किया जो निम्न प्रकार है:—

$$e=\xi E.r(r+d)/d \qquad (२)$$

जहाँ पर कि ξ गोलाकार कण के पृष्ठ पर द्विगुण-स्तर का विभवान्तर है और r उसकी त्रिज्या तथा d द्विगुण-स्तर की मोटाई है ।

वर्वे तथा ओवरबीक[१५] ने भी कोलायडीय कणों के पृष्ठ आवेश घनत्व σ को कोलायडीय तंत्र के पृष्ठ विभव ψ_0 तथा E से सम्बन्धित करने वाला एक व्यंजक निकाला है जो निम्न प्रकार है:—

$$\sigma = \sqrt{\frac{2nEKT}{\pi}} . sinh \frac{\psi_0 ez}{2KT} \qquad (३)$$

इससे स्पष्ट है कि जब विक्षेपणकारी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांक घटने से ज्योंही द्विगुण-स्तर अधिक सचल हो जाता है तो कोलायडीय पृष्ठ पर आवेश निश्चित रूप से घटता है। यहाँ पर यह भी ध्यान देने योग्य रोचक बात यह है कि किसी कोलायडीय पृष्ठ पर आवेश का उदासीनीकरण, तत्कालिक प्रक्रम नहीं भी हो सकता है जैसा कि घोष[१६] ने संकेत किया है क्योंकि जैसे ही पृष्ठ पर कुछ आवेश घटता है वैसे ही पृष्ठ पर उसी प्रकार के आवेशित आयन अधिशोषित हो सकते हैं। इस प्रकार से कोलायडीय पृष्ठ में विद्युत आवेश को पुन: प्राप्त करने की प्रवृत्ति हो सकती है। साथ ही पूर्ण स्कंदन पर विचार करते हुए निरावेशित इकाइयों के संघट्टन की दर भी प्रत्यक्ष रूप से क्रियाशील हो सकती है। इस प्रकार से कोलायडीय कणों के पृष्ठ की प्रकृति विशेषतया मन्द स्कन्दन के क्षेत्र में महत्त्वपूर्ण कार्य कर सकती है। साथ ही साथ, डायोक्सेन या फार्मामाइड की उपस्थिति में कोलायडीय कणों पर विद्युत आवेश में परिवर्तन होने के अतिरिक्त स्थायित्वकारी तथा अवक्षेपणकारी इन दोनों आयनों के अधिशोषण पर उनके प्रभाव पर विचार करना होगा। यह देखा जाता है कि डायोक्सेन की उपस्थिति में, स्थायित्वकारी तथा अवक्षेपणकारी इन दोनों प्रकार के आयनों का अधिशोषण घट जाता है जब कि फार्मामाइड के डालने से पारविद्युत स्थिरांक में वृद्धि लाने से उसमें वृद्धि हो जाती है। इन जटिलताओं के कारण, किसी अविद्युद्विश्लेष्य की उपस्थिति में समीकरण (२) तथा (३) द्वारा प्रस्तुत किये चित्र पूर्णरूपेण सत्य नहीं उतरेंगे जैसा कि हमारे इस एक प्रेक्षण से स्पष्ट है कि सभी दशाओं में पारविद्युत स्थिरांक के परिवर्तित करने से एक-समान परिणाम नहीं प्राप्त होते। द्रवविरोधी कणों की विशेषता यह है कि उनमें प्रचुर पृष्ठ बल होते हैं जो आवेश के उदासीन होते ही घट सकते हैं जब कि द्रवप्रिय (lyophilic) कणों में संघट्टन की दर अत्यन्त मन्द होगी। इस प्रकार यह देखा जाता है कि स्कंदन प्रक्रम में पृष्ठ की प्रकृति एवं उसकी मुक्त ऊर्जा कोई कम महत्त्वपूर्ण हाथ नहीं बँटाते।

निर्देश

१. ओस्टवाल्ड, डब्लू०। *Grudnrissder Kolloid Cheime,* १९०९, ४४१ तथा अन्य परवर्ती लेख।

२. फ्रूण्डलिच, एच०। **कोलायड तथा कैपिलरी केमि०**, १९२६, ४६३, ४२०, **जू० फिजिक केमि०**, १९०३, ४४, १३५।

३. कीसाम, डब्लू० एच०। **बायो० केमि० जू०**, १९२५, ६६, १५७।

४. प्रसाद, जी० तथा घोष, एस०। **कोलायड ज०**, १९६१, १७५, १३४ तथा अन्य परवर्ती लेख।

५. तुलनार्थ-एकरलोफ तथा शार्ट। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९५६, ५८, १२४१।

६. क्रॉस तथा फुआस। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९३३, ५५, २१।

७. डेबाई, पी० तथा हुकेल, ई०। **फीजिक ज०**, १९२३, २४, १८५।

८. हार्नेड तथा ओवेन। *The Physical Ckemistry of Eleclrolytic Solutions*, द्वितीय संस्करण, १९५०।

९. कर्कवुड, जे० जी०। **जर्न० केमि० फिजि०**, १९३६, ४, ५९२।

१०. ओसैंगर, एल०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०**, १९३६, ५८, १४८६।

११. नन्द, के० सी० तथा घोष, एस०। **प्रोसी० नेशन० एके० साइंस** (इंडिया), (प्रेषित)।

१२. वही। वही।

१३. वही। वही।

१४. फ्रूण्डलिच्, एच०। **कैपिलरीकेमी, द्वितीय** संस्करण, १९२२, ६८, ६३७।

१५. बर्वे, ई०जे० डब्लू० तथा ओवरबीक, जे० टी० सी०। *Theory of Stability of Lyophobic Colloids.* १९३४ का संस्करण।

१६. घोष, एस०। **कोलायड ज०**, १९३४, ६८, ३१६।

१७. नन्द, के० सी० तथा घोष, एस०। **जर्न० फिजिको केमि० सोसा०, जापान,** (प्रेषित)।

विज्ञान परिषद अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १५१–१५४

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 151-154

कैडमियम–थायामैलिक अम्ल प्रणाली के सम्बन्ध में टिप्पणी

वी० के० माथुर तथा एच० एल० निगम

रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—जुलाई २६, १९६३]

सारांश

कैडमियम के साथ थायोमैलिक अम्ल के एक श्वेत चूर्ण जैसे जटिल को पृथक् किया गया। इस यौगिक के विश्लेषण द्वारा इसका संघटन १:१ सिद्ध किया गया है। इस जटिल की चुम्बकीय-प्रवृत्ति द्वारा जटिल के कैडमियम की द्विसंयोजकता की पुष्टि होती है।

Abstract

A note on cadmium-thiomalic acid system. *By* V. K. Mathur and H. L. Nigam, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad.

A white powder complex of thiomalic acid with cadmium has been isolated. The composition of the complex has been established as 1:1 by analysis of the compound.

Magnetic susceptibility of the complex confirms the bivalent state of cadmium in the complex.

यह पहले ही सूचित किया जा चुका है [१–३] कि यदि विलयनों की सान्द्रता उच्च हो तो थायोमैलिक अम्ल के साथ कैडमियम एक श्वेत चूर्ण बनाता है। प्रस्तुत अध्ययन में इस यौगिक को पृथक् करके इसके पोलैरोग्राफीय तथा चुम्बकीय प्रवृत्तियों के मापनों को व्यवहृत करते हुए निर्मित जटिल की प्रवृत्ति को निर्धारित किया गया है। इसमें थायोमैलिक अम्ल एक त्रि-डेंटेट लिगैंड (tridentate ligand) की भाँति आचरण करता है।

प्रयोगात्मक

सामग्री तथा उपकरण—थायोमैलिक अम्ल दान स्वरूप ईवान केमिटिक्स न्यूयार्क से प्राप्त हुआ था। इस पदार्थ की शुद्धता ९९.६% थी। इसके सद्यः निर्मित विलयनों का व्यवहार किया गया है। कैडमियम एसीटेट तथा अन्य जो भी रसायन प्रयुक्त हुए हैं वे वैश्लेषिक कोटि के थे।

पोलैरोग्रामों का अंकन लीड्स तथा नार्थप इलेक्ट्रोकीमोग्राफ, टाइप ई, द्वारा किया गया। जो केशिका प्रयुक्त हुई उसकी निम्न विशेषतायें थी :—

$$m=२·४०३ \text{ मिग्रा० सेक०}^{-१}$$

$$t=३·५७ \text{ सेकंड}$$

$$m^{2/3}t^{1/6}=१·२१८ \; m^{2/3}g \; t^{\frac{1}{2}} \text{ पारद स्तम्भ की ऊँचाई } (h)=५० \text{ सेमी०}$$

चुम्बकीय-प्रवृत्ति का मापन गुआय (Gouy) विधि द्वारा किया गया। एसेम्बली में एक माइक्रो तुला के साथ एक वैद्युत-चुम्बक लगा था जो १ ऐम्पीयर धारा पर कार्य करता था। क्षेत्र शक्ति लगभग ७००० गौस थी जबकि ध्रुवों के बीच की दूरी लगभग २ सेमी० थी।

विधि :

०·१ M कैडमियम एसीटेट के ५० मिली० विलयन में थायोमैलिक अम्ल के समआणुक विलयन का १०० मिली० मिलाया गया और विलयन केा अनवरत आलोडित किया गया। Cd^{+2} आयन के पूर्ण अवक्षेपण के निमित्त थायोमैलिक अम्ल की अधिक मात्रा मिला दी गई। प्राप्त अवक्षेप को थोड़ा गरम करके वैसे ही एक तरफ रख दिया गया। अब अवक्षेप को फिल्टर पम्प की सहायता से छान करके आसवित जल से भली भाँति धोया गया जिससे अधिक थायोमैलिक अम्ल घुल जाय। अन्तिम समय गरम जल तथा ऐलकोहल से धुलाई पूर्ण की गई। इसके पश्चात् इसे ऊष्मक में ३०—४०° से० पर सुखाया गया। अब इस जटिल के ०.१ ग्राम को लेकर सान्द्र नाइट्रिक अम्ल की अल्पतम मात्रा में विलयित करके गरम किया जिससे जटिल पूर्णतः विघटित हो जावे। फिर जल मिलाकर इसका आयतन २५ मिली० कर लिया गया और तब इस विलयन को ०·१M KCl में लेकर पोलैरोग्राम प्राप्त किया गया। साथ साथ ०·१M Kcl में प्रामाणिक ०·०१M कैडमियम ऐसीटेट का भी पोलैरोग्राम प्राप्त किया गया। एक निश्चित वोल्टता पर धारा-मानों की तुलना करके जटिल में कैडमियम की मात्रा परिगणित की गई। सल्फर के परिमापन हेतु बैरियम सल्फेट विधि का उपयोग किया गया। दोनों परिमापनों से प्राप्त पाठ्यांक नीचे दिये जा रहे हैं।

सारणी १

—०·७५ वोल्ट पर धारा	कैडमियम की सान्द्रता
१३·५९३ (प्रामाणिक)	५×१०^{-४} M
१९·०२५ (जटिल)	$६·९६ \times १०^{-४}$ M

०·१०२२ ग्राम जटिल लेने पर उससे ०·०८ ग्राम बेरियम सल्फेट प्राप्त हुआ।

चुम्बकीय प्रवृत्ति मापन

सारणी २ में चुम्बकीय प्रवृत्ति तथा अन्य सम्बद्ध मान अंकित हैं।

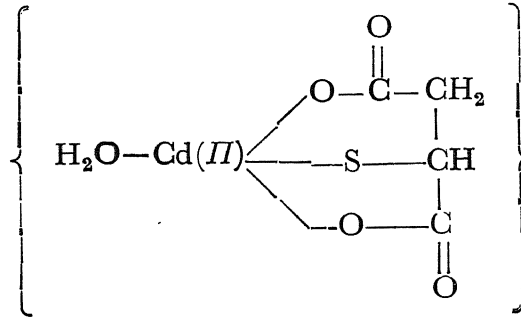
सारणी २

क्रमांक	β	t° से०	W, ग्रामों में	$\triangle$W, मिग्रा०में	$x_{\text{ग्रा०}} \times १०^{६}$
१	०·८१६	२१५	०·९९०५०८	—०·३०७	—०·२१४
२	०·८१६	२१·५	१·००१५१८	—०·३१६	—०·२१९
३	०·८१६	२१·५	१·०४३२५२	—०·३१५	—०·२१०

मध्यमानः ०·२१४ $\times$ १०$^{-६}$

विवेचना

परिमापनों से यह स्पष्ट है कि कैडमियम थायोमैलिक अम्ल के साथ १:१ जटिल बनाता है। कैडमियम तथा सल्फर की मात्रा के मानों से इसका सूत्र निम्न प्रकार निकलता है जिसमें जल का एक अणु कैडमियम के सवर्गीकरण क्षेत्र में संयुक्त रहता है और थायोमैलिक अम्ल एक त्रि-डेंटेट की भाँति आचरण करता है। कैड-मियम की द्विसंयोजी दशा जटिल के विषमचुम्बकत्व (diamagnetism) से सिद्ध होता है।

$$\left\{ H_2O-Cd(II) \begin{matrix} \diagup O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ ——S——CH \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \diagdown O——\underset{\underset{O}{\|}}{C} \end{matrix} \right\}$$

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखक-द्वय में से एक (वी० के० माथुर) कौंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च, नई दिल्ली का छात्रवृत्ति प्रदान करने के हेतु आभारी है। वे टाटा इंस्टीट्यूट आफ फण्डामेंटल रिसर्च बम्बई के अधिकारियों के भी आभारी हैं जिन्होंने इंस्टीट्यूट में चुम्बकीय-प्रवृत्ति मापने की अनुमति प्रदान की।

निर्देश

१. सेन तथा शर्मा। **साइंस एण्ड कल्चर,** १९५८, २३, ४३४।
२. उमा कपूर। **डी० फिल० थिसिस,** इलाहाबाद विश्वविद्यालय, १९६१।
३. निगम, कपूर तथा माथुर। **आई० सी० सी० सी०,** १९६२, ७, ३३२।
४. अग्रवाल, ओ० पी०। **डी० फिल० थीसिस,** इलाहाबाद विश्वविद्यालय, १९६२।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १५५–१६०

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 155-160

द्रवविरोधी कोलायडों का स्थायित्व—भाग १३

विभिन्न पारविद्युत स्थिरांक वाले माध्यम में जलीय फेरिक आक्साइड विलय द्वारा आयनों का अधिशोषण

सत्येश्वर घोष तथा कृष्णचन्द्र नन्द,
रसायन विभाग, जबलपुर विश्वविद्यालय, जबलपुर

[प्राप्त—अक्टूबर २९, १९६३]

सारांश

क्रेके की विधि द्वारा तैयार किये गये जलीय फेरिक आक्साइड विलय के द्वारा डायोक्सेन अथवा फार्मामाइड जैसे अविद्युद्विश्लेष्यों की उपस्थिति एवं अनुपस्थिति में, जिनके द्वारा विक्षेपणकारी माध्यम का पारविद्युतस्थिरांक बदलता है, क्लोराइड ऋणायन के अधिशोषण का अध्ययन किया गया है। यह देखा गया है कि विक्षेपणकारी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांकों में ह्रास के साथ ही साथ आयनों के अधिशोषण में भी ह्रास होता है और यदि पारविद्युतस्थिरांक बढ़ाया जाता है तो इसके विपरीत परिणाम प्राप्त होते हैं।

Abstract

Stability of lyophobic colloids. Part XIII. Adsorption of ions in the media of varying dielectric constant by the hydrous ferric oxide sol. *By* Krishna Chandra Nand and Satyeshwar Ghosh, Chemical Laboratories, University of Jabalpur, Jabalpur, M. P.

Studies on the adsorption of the precipitating chloride anion have been performed for the hydrous ferric oxide sols prepared by Krecke's method in the presence and absence of such non-electrolytes as dioxane or formamide, which have been found to alter the dielectric constant of the dispersing medium. It has been concluded that the adsorption of both the ions decrease with a decrease in the dielectric constants of the dispersing medium and reverse is the case for an increase in the dielectric constant.

द्रवविरोधी विलय के स्थायित्व को सुनिश्चित करने में आयनों का अधिशोषण महत्वपूर्ण भाग लेता है। आवेश के उदासीनीकरण के फलस्वरूप होने वाले संघट्टन प्रक्रम के समय विलय कणों द्वारा अवक्षेपणकारी आयन के अधिशोषण की महत्ता पर अनेक कार्यकर्ताओं [1,2] ने बल दिया है। वाइजर[3], घोष तथा धर[4] ने समान आवेश वाले आयनों की ओर ध्यान आकर्षित करते हुए यह निष्कर्ष निकाला है कि स्कन्दित पदार्थ

(coagulum) द्वारा भी अधिशोषण हो सकता है। फ्रूण्डलिक[५] का अभिमत है कि विभिन्न संयोजकता वाले आयनों की समतुल्य मात्रायें अधिशोषित होती हैं और किसी अविद्युद्विश्लेष्य के द्वारा सुग्राहीकरण (sensitization) कोलायडीय इकाइयों पर अविद्युद्विश्लेष्य के अधिशोषण के कारण आवेश ह्रास होने के कारण प्रतिफलित होता है। इससे द्विगुणस्तर का पारविद्युत स्थिरांक भी घट जाता है। हम पहले ही यह सूचित कर चुके हैं[६] कि जलीय फेरिक आक्साइड में विक्षेपणकारी माध्यम के पारविद्युत स्थिरांक में ह्रास के साथ ही स्थायित्व लाने वाले हाइड्रोजन धनायन के अधिशोषण में कमी हो जाती है और इसका विलोम भी होता है। यहाँ पर हम ऐसे ही परिणामों को क्रेके की विधि से तैयार किये गये जलीय फेरिक आक्साइड विलय के नमूनों के साथ स्कंदनकारी क्लोराइड ऋणायन के लिये दुहरा रहे हैं।

प्रयोगात्मक

जलीय फेरिक आक्साइड विलय के तीन नमूने क, ख, तथा ग तैयार किये गये जिनमें H^+ की मात्रा भिन्न भिन्न थी अर्थात उनके पी-एच मान पृथक् थे—वे क्रमशः २·२, ३·६ तथा ४·५ थे जबकि उनमें लोह की मात्रा समान थी। यह मात्रा ३·६३ ग्राम Fe^{+3} लीटर थी। इन नमूनों की शुद्धता क्रमशः ५·६०, १७·०६ तथा ३४·१३ थी।

समय के अनुसार इन नमूनों का १० मिली० लेकर पोटैसियम क्लोराइड की इतनी मात्रा मिला दी गई कि लगभग ६ घंटों में पूर्ण स्कंदन हो जाय। प्रत्येक दशा में पुनः आसवित जल द्वारा उनके आयतनों को १०० मिली० बना लिया गया। फ्लास्कों को रात्रि भर इसी प्रकार रहने दिया गया और फिर ऊपर के द्रव में से अनधिशोषित क्लोराइड आयन की मात्रा ज्ञात कर ली गई।[७] फिर कोलायडीय इकाइयों द्वारा अधिशोषित मात्रा परिगणित कर ली गई। ऐसे अध्ययन डायोक्सेन अथवा फार्मामाइड की उपस्थिति में भी किये गये। इन दोनों के प्रयुक्त करने से विक्षेपणकारी माध्यम पारविद्युत स्थिरांकों को काफी हद तक परिवर्तित किया जा सकता है। प्राप्त परिणाम सारणी वद्ध हैं।

सारणी १ (विलय—क)

	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times 10^4$					
Cl^- की मात्रा	प्रयुक्त डायोक्सेन					
(ग्राम समतुल्य × १०[४])	०%	५%	१०%	२०%	३०%	४०%
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
	७६·७६	७१·१९	६७·९८	५९·२४	५०·५२	४१·७१
२००	२६·७६	२४·५६	२४·३८	२४·३३	२४·२९	२४·२५
१८०	२८·७५	२४·४२	२४·३७	२४·३०	२४·२८	२४·२४
१६०	२८·७३	२४·४१	२४·३५	२४·३०	२४·२६	२४·२२
१४०	२८·७१	२४·३९	२४·३३	२४·३८	२४·२४	२४·२०
१२०	२८·६८	२४·३७	२४·३१	२४·२६	२४·२२	२४·१८
१००	२८·६५	२४·३५	२४·२९	२४·२४	२४·२०	२४·१६
८०	२८·६२	२४·३३	२४·३७	२४·२३	२४·१७	२४·१३
६०	२८·५९	२४·३०	२४·२४	२४·२१	१४·१४	२४·११
४०	२८·५६	२४·२७	२४·२१	२४·१८	२५·११	२४·०८
२०	२८·५३	२४·२४	२४·१८	२४·१५	२४·०८	२४·०५

सारणी २ (विलय—क)

Cl^- की मात्रा (ग्रामसमतुल्य × १०⁴)	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times$ १०⁴					
	प्रयुक्त फार्मामाइड					
	०%	५%	१०%	२०%	३०%	४०%
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
	७६·७६	७७·३२	७७·९२	७९·२९	८०·८८	८२·५४
२००	२८·७६	३३·९०	३३·९४	३३·९९	३४·०५	३४·११
१८०	२८·७५	३३·८८	३३·९२	३३·९८	३४·०२	३४·१०
१६०	२८·७३	३३·८६	३३·८९	३३·७६	३४·००	३४·०८
१४०	२८·७१	३३·८५	३३·८६	३३·७४	३३·९८	३४·०५
१२०	२८·६८	३३·८३	३३·८५	३३·७२	३३·९६	३४·०३
१००	२८·६५	३३·८२	३३·८२	३३·६९	३३·९३	३४·००
८०	२८·६२	३३·७८	३३·८०	३३·६६	३३·९०	३३·९८
६०	२८·५९	३३·७५	३३·७८	३३·६५	३३·८७	३३·९६
४०	२८·५६	३३·७३	३३·७६	३३·६३	३३·८५	३३·९४
२०	२८·५३	३३·७०	३३·७४	३३·६०	३३·८२	३३·९१

सारणी ३ (विलय—ख)

Cl^- की मात्रा (ग्रामसमतुल्य × १०⁴)	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times$ १०⁴					
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
	७६·७६	७१·१९	६७·९८	५९·२४	५०·५२	४१·७१
२००	२४·७५	२०·५५	२०·५१	२०·४७	२०·४२	२०·३७
१८०	२४·७३	२०·५३	२०·४९	२०·४५	२०·४०	२०·३५
१६०	२४·७०	२०·५१	२०·४७	२०·४३	२०·३८	२०·३३
१४०	२४·६८	२०·४९	२०·४५	२०·४१	२०·३७	२०·३०
१२०	२४·६६	२०·४७	२०·४३	२०·३९	२०·३५	२०·२८
१००	२४·६४	२०·४५	२०·४०	२०·३७	२०·३३	२०·२५
८०	२४·६३	२०·४३	२०·३८	२०·३५	२०·३०	२०·२३
६०	२४·६०	२०·४१	२०·३५	२०·३३	२०·२८	२०·२१
४०	२४·५८	२०·३९	२०·३४	२०·३०	२०·२५	२०·१९
२०	२४·५५	२०·३६	२०·३२	२०·२७	२०·२२	२०·१७

सारणी ४ (विलय—ख)

Cl^- की मात्रा	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times १०^४$					
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
(ग्राम समतुल्य $\times १०^४$)	७७·७६	७७·३२	७७·९२	७९·२९	८०·८८	८२·५४
२००	२४·७५	२८·९६	२९·०१	२९·०६	२९·१०	२९·१६
१८०	२४·७३	२८·९४	२९·००	२९·०४	२९·०८	२९·१४
१६०	२४·७०	२८·९३	२८·८९	२९·०२	२९·०६	२९·११
१४०	२४·६८	२८·९०	२८·९६	२८·९९	२९·०५	२९·०९
१२०	२४·६६	२८·८९	२८·९५	२८·९८	२९·०३	२९·०८
१००	२४·६५	२८·८७	२८·९३	२८·९६	२९·०१	२९·०७
८०	२४·६३	२८·८५	२८·९०	२८·९४	२८·८८	२९·०५
६०	२४·६१	२८·८३	२८·८८	२८·९१	२८·९६	२९·०३
४०	२४·६०	२८·८१	२८·८६	२८·८९	२८·९५	२९·०१
२०	२४·५७	२८·७९	२८·८३	२८·८६	२८·९२	२८·९८

सारणी ५ (विलय—ग)

Cl^- की मात्रा	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times १०^४$					
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
(ग्राम समतुल्य $\times १०^४$)	७६·७६	७१·१९	६७·९८	५९·२४	५०·५२	४१·७१
२००	२०·६४	१६·६८	१६·६३	१६·५८	१६·५३	१६·४७
१८०	२०·६२	१६·६५	१६·६१	१६·५६	१६·५१	१६·४५
१६०	२०·६०	१६·६४	१६·६०	१६·५४	१६·५०	१६·४३
१४०	२०·५९	१६·६२	१६·५९	१६·५२	१६·४८	१६·४१
१२०	२०·५७	१६·२०	१६·५७	१६·५०	१६·४७	१६·४०
१००	२०·५५	१६·५८	१६·५५	१६·४९	१६·४५	१६·३८
८०	२०·५४	१६·५६	१६·५४	१६·४७	१६·४३	१६·३७
६०	२०·५२	१६·५५	१६·५२	१६·४५	१६·४०	१६·३५
४०	२०·४९	१६·५३	१६·५०	१६·४३	१६·३८	१६·३३
२०	२०·४७	१६·५०	१६·४७	१६·४१	१६·३५	१६·३०

सारणी ६ (विलय—ग)

Cl^- की मात्रा (ग्राम समतुल्य × १०^{४})	अधिशोषित मात्रा ग्राम समतुल्य $Cl^- \times$ १०^{४}					
	पारविद्युत स्थिरांक मान					
	७६·७६	७७·३२	७७·९२	७९·२९	८०·८८	८२·५४
२००	२०·६४	२४·६२	२४·६७	२४·७२	२४·७७	२४·८२
१८०	२०·६२	२४·६०	२४·६५	२४·७०	२४·७५	२४·८०
१६०	२०·६०	२४·५८	२४·६२	२४·६८	२४·७३	२४·७८
१४०	२०·५९	२४·५६	२४·६०	२४·६६	२४·७०	२४·७६
१२०	२०·५७	२४·५४	२४·५८	२४·६५	२४·६८	२४·७३
१००	२०·५५	२४·५२	२४·५५	२४·६३	२४·६६	२४·७१
८०	२०·५३	२४·४९	२४·५३	२४·६०	२४·६४	२४·६९
६०	२०·५०	२४·४७	२४·५०	२४·५८	२४·६२	२४·६७
४०	२०·४८	२४·४५	२४·४८	२४·५६	२४·५९	२४·६५
२०	२०·४५	२४·४३	२४·४५	२४·५३	२४·५६	२४·६२

विवेचना

उपर्युक्त प्रेक्षणों से निम्न निष्कर्ष निकलते हैं :—

(क) जिन विलय नमूनों में मुक्त विक्षेपणकारी हाइड्रोजन आयन की मात्रा अधिक है अर्थात् जिन विलयों के पी-एच निम्न हैं, उनमें क्लोराइड ऋणायन का अधिशोषण अधिक है। इसका अर्थ यह भी होता है कि जिन विलयों का स्थायित्व अधिक है उनमें अवक्षेपणकारी आयन का अधिशोषण अधिक है।

(ख) डायोक्सेन की उपस्थिति में अर्थात् निम्नतर पारविद्युत स्थिरांक मानों पर, ऋणायन का अधिशोषण घटता जाता है किन्तु फार्मामाइड की उपस्थिति में पारविद्युत स्थिरांक के उच्च मान होने पर अधिशोषण नियमित रूप से बढ़ता जाता है यद्यपि यह देखा गया कि इन विलयों के स्थायित्व डायोक्सेन के अल्पतर प्रतिशतत्व के साथ बढ़ते हैं और जब फार्मामाइड की अल्प मात्रायें प्रयुक्त की जाती हैं तो इसके विलोम परिणाम प्राप्त होते हैं।

स्पष्ट है कि विक्षेपणकारी माध्यम में डायोक्सेन मिलाने से पारविद्युत स्थिरांक में ह्रास होने से अवक्षेपणकारी आयन का अधिशोषण कम हो जाता है जबकि फार्मामाइड मिलाने से पारविद्युत स्थिरांक के बढ़ जाने के कारण उसके अधिशोषण में वृद्धि हो जाती है। अतः अविद्युद्विश्लेप्यों के मिलाने से विलय की सुग्राहिता या स्थायित्व के सम्बन्ध में कोई व्यापकीकरण प्रस्तुत नहीं किया जा सकता। और वीजर द्वारा यह प्रस्तावित किया जाना कि अविद्युद्विश्लेप्य के मिलाये जाने से स्कंदन करने वाले तथा स्थायित्व लाने वाले आयन के अधिशोषण में न्यूनता आती है, ठीक नहीं प्रतीत होता।

कृतज्ञता-ज्ञापन

लेखकद्वय में से एक (कृ० च० नन्द) कौंसिल आफ साइंटिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल रिसर्च, नई दिल्ली के प्रति आर्थिक सहायता के लिये अपना आभार प्रदर्शित करता है।

निर्देश

१. लिंडर तथा पिक्टन। **जर्न० केमि० सोसा०**, १८९५, ६७, ६४।
२. नन्द, के० सी० तथा घोष, एस०। **प्रोसी० नेश० एके० साइंस** (इण्डिया), १९६३, **३३ए**।
३. बीजर, एच० बी०। **जर्न० फिजि० केमि०**, १९२५, २९, ९५५ तथा परवर्ती लेख।
४. घोष, एस० तथा धर, एन० आर०। **जर्न० फिजि० केमि०**, १९३०, **३४**, ३२६।
५. फ्रूण्डलिक, बी० एच०। **कैपिलरकेमी, द्वितीय** संस्करण, १९३२, पृ० ६३७।
६. नन्द के० सी० तथा घोष, एस०। **प्रोसी० नेश० एके० सांइस (इण्डिया)** (प्रेषित)।
७. वोगेल, आई० ए०। *Quantitative Inorganic Analysis*, द्वितीय संस्करण, पृ० २५८।

विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका,
१९६३, ६, १६१-१६८

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963, **6**, 161-168

किण्वाणुक सक्रियता के लिये कार्बनिक यौगिक तथा अकार्बनिक लवणों के किरणीयित जलीय मिश्रणों की परीक्षा

कृष्ण बहादुर तथा इन्द्रा सक्सेना
रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय इलाहाबाद

[प्राप्त—अक्तूबर १७, १९६३]

सारांश

विसरित प्रकाश में अनुप्रभावित किये जाने पर एमीनो अम्ल तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक युक्त मिश्रणों में फास्फेटेज़ सक्रियता देखी गई। यह सक्रियता उन मिश्रणों द्वारा भी प्रदर्शित की गई जिनमें सिट्रिक अम्ल, अकार्बनिक उत्प्रेरक, फास्फेट प्रतिरोधक तथा सूक्ष्म मात्रा में Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-} तथा SO_4^{--} जैसे खनिज आयन वर्तमान रहते हैं। इन मिश्रणों को सूर्य के प्रकाश में अनुप्रभावित करने पर ही यह सक्रियता देखी जाती है।

Abstract

Examination of the irradiated aqueous mixtures of organic compounds and inorganic salts for enzymic activity. *By* Krishna Bahadur and Indra Saxena, Chemistry Department, University of Allahabad, Allahabad.

The phosphatase activity has been shown by the mixtures containing amino acids together with inorganic catalyst on exposure to diffused light and also by the mixtures containing citric acid, inorganic catalyst, phoshpate buffer and small quantities of minerals such as Ca^{++}, Mg^{++}, Zn^{++}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-} and SO_4^{--} when these mixtures are exposed to sunlight.

अजीव-जनन विधि से एमीनो अम्लों का बनना, एमीनो अम्लों के अणुओं के सम्मिलन द्वारा पेप्टाइड बन्ध का बनना और किण्वाणुक सक्रियता के लिये इस प्रकार बने हुए पेप्टाइडों की परीक्षा, ये biopoesis के अध्ययन के कुछ मुख्य पहलू हैं।

आधुनिक जीवित प्रणालियों की अधिकांश अभिक्रियायें किण्वों द्वारा उत्प्रेरित होती हैं और पीरी के अनुसार, अपनी किण्वाणुक सक्रियता के कारण जीवित प्रणाली के लिये प्रोटीन महत्त्वपूर्ण हैं। किण्व प्रोटीन हैं और अब तक अपने द्वितीयक तथा तृतीयक संरचना वाले प्रोटीन, तथा एमीनों अम्लों का विशिष्ट क्रम, केवल कोशा के अन्दर ही संश्लेषित हुए हैं। न्यूक्लीइक अम्ल, प्रोटीन शृंखला में एमीनो अम्लों की निश्चित स्थिति के विनिधान में महत्त्वपूर्ण कार्य करता है। इस प्रकार से किण्व, जीवित प्रणालियों की अभिक्रिया को नियन्त्रित करते हैं, किण्व प्रोटीन हैं और प्रोटीन केवल जीवित कोशाओं में ही संश्लेषित होता है और एक अजीव-शास्त्रवेत्ता के लिये यह कल्पना करना कठिन हो जाता है कि किस प्रकार किण्वाणुक सक्रियता के साथ प्रथम जीवित प्रणाली का जन्म हुआ।

इस समस्या के लिये पहला उपागम उन प्राकृतिक दशाओं की खोज करनी थी जिनके अन्तर्गत एमीनो अम्ल बनते हैं। मिलर[१,२] ने देखा कि अमोनिया, मीथेन, हाइड्रोजन, कार्बन मोनोऑक्साइड तथा जल के मिश्रण में विद्युत-विसर्जन प्रवाहित करने से एमीनो अम्ल संश्लेषित होते हैं। बहादुर तथा सहकारियों ने[३–६] सूचना दी है कि जलीय विलयनों में एमीनो अम्लों का प्रकाश-रासायनिक संश्लेषण होता है एमीनो अम्लों के निर्माण में सहायक, इन सम्भावित प्रक्रमों की खोज के अनन्तर, पेप्टाइडों के निर्माण की खोज प्रारम्भ की गई। फॉक्स[७] ने एमीनो अम्ल के मिश्रण को १७०° पर कुछ घण्टों तक गरम करके पेप्टाइडों को संश्लेषित किया। बहादुर तथा सहयोगी एमीनो अम्लों के निर्वीजित जलीय विलयनों को प्रकाश में अनुप्रभावित करके पेप्टाइड संश्लेषित करने में सफल हुए[८–१२]। इन मिश्रणों में कार्बनिक पदार्थ तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक थे।

इन किरणीयित मिश्रणों में पेप्टाइडों की उपस्थिति प्रदर्शित होने के पश्चात्, इनमें किण्वाणुक सक्रियता के प्रक्रम की परीक्षा का प्रयास किया गया। इस अध्ययन के लिये कुछ धात्विक लवणों के साथ एमीनों अम्लों के मिश्रणों को अनुप्रभावित किया गया। कई अकार्बनिक आयन उत्प्रेरकीय सक्रियता प्रदर्शित करते हैं और यह देखने का प्रयास किया गया कि मिश्रण में अनुप्रभाव के फलस्वरूप बने उत्पाद के साथ धात्विक आयनों का सम्मिलन, फास्फेटेज़ सक्रियता के रूप में किण्वाणुक कार्य प्रदर्शित करता है या नहीं।

इस अध्ययन के लिये मिश्रण की दो श्रेणियाँ चुनी गईं। मिश्रणों की एक श्रेणी में अकार्बनिक उत्प्रेरक के साथ विविध एमीनो अम्लों को विसरित प्रकाश में अनुप्रभावित किया गया। दूसरी श्रेणी के मिश्रण में केवल एक कार्बन स्रोत, खनिज, प्रतिरोधक तथा पानी थे। इसमें एमीनों अम्लों का निर्माण प्रकाश-रासायनिक विधि से हुआ और सूर्य के प्रकाश के प्रभाव के अन्तर्गत इन एमीनो अम्लों ने मिलकर पेप्टाइडों का निर्माण किया। इस प्रक्रम में वायुमण्डलीय नाइट्रोजन का स्थिरीकरण होता है और यह संश्लेषित एमीनो अम्लों में प्रगट होता है[१३]। इन मिश्रणों में, वृद्धि तथा उपापचय क्रिया में समर्थ सक्रिय इकाइयों की उपस्थिति देखी गई है। मिश्रणों का चुनाव फॉस्फेटेज़ सक्रियता की परीक्षा के लिये किया गया है। दोनों श्रेणियों में यह देखा गया है कि अनुप्रभावित मिश्रण फॉस्फ़ेटेज़ सक्रियता उत्पन्न कर लेते हैं। सभी प्रयोगों में, समरूप मिश्रण एक नियन्त्रण के रूप में अँधेरे में भी रक्खे गये।

प्रयोगात्मक

प्रयोगों की पहली श्रेणी में २५० मिली० के शंक्वाकार फ्लास्कों में बारह मिश्रण बनाये गये जिसमें प्रत्येक में एमीनो अम्ल तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक थे जिनका वर्णन नीचे किया गया है:

फ्लास्क संख्या	अन्तर्वस्तु	
	एमीनो अम्ल (०·०५ ग्राम)	अकार्बनिक उत्प्रेरक (०·०१ ग्राम)
१—१′	हिस्टीडीन हाइड्रोक्लोराइड	निकेल सल्फेट
२—२′	ग्लाइसीन	कोबाल्ट सल्फेट
३—३′	ग्लुटैमिक अम्ल	मैंगनीज सल्फेट
४—४′	ग्लुटैमिक अम्ल	जिंक सल्फेट
५—५′	ऐस्पर्टिक अम्ल	जिंक सल्फेट
६—६′	ऐस्पर्टिक अम्ल	मैगनीशियम सल्फेट

प्रत्येक फ्लास्क में काँच के वर्तन में एमीनो अम्लों से मुक्त आसवित जल का १०० मिली० मिलाया गया। फ्लास्कों में रुई की डाट लगाकर उन्हें २० पौंड दाव में एक ऑटोक्लेव में ३० मिनट तक निर्बीजित किया गया। फ्लास्क संख्या १′ से ६′ को काले कपड़े की चार तहों से लपेटा गया और फ्लास्क संख्या १ से ६ को सफेद अल्पपारदर्शक टिशू कागज से ढका गया। अनुप्रभाव के लिये सभी फ्लास्क १००० वाट वाले वैद्युत-प्रकाश के नीचे प्रकाश-स्रोत से एक मीटर की दूरी पर रक्खे गये। फ्लास्कों को सफेद टिशू कागज से ढका गया था ताकि वे प्रत्यक्ष प्रकाश के सम्पर्क में न आयें और मिश्रणों को केवल विसरित प्रकाश ही मिले। ७५ दिन के पश्चात् मिश्रणों में फॉस्फेटेज़ सक्रियता की परीक्षा की गई।

दूसरी श्रेणी के मिश्रण बनाने के लिये निम्न विलयन बनाये गये :—

१. खनिज विलयन

पोटैसियम सल्फेट ०·०२ ग्राम, कैल्सियम एसीटेट ०·०२ ग्राम, मैगनीशियम सल्फेट ०·०२ ग्राम और जिंक सल्फेट ०·००२ ग्राम, को पुनः आसवित जल १०० मिली० में घोला गया। इसमें ०·०२ ग्राम पोटैसियम डाइहाइड्रोजन फॉस्फेट मिलाया गया और इसे घोलने के लिये मिश्रण को फिर से हिलाया गया।

२. सिट्रिक अम्ल विलयन

०·४ ग्राम सिट्रिक अम्ल को १०० मिली० पुनः आसवित जल में घोला गया।

३. प्रतिरोधक विलयन

०·०२ ग्रामाणु पोटैसियम डाइहाइड्रोजन फॉस्फेट ५० मिली० तथा ०·०२ ग्रामाणु सोडियम हाइ-ड्राक्साइड विलयन के ५.७ मिली० को ७ पी-एच प्राप्त करने के लिये मिलाया गया और पी-एच मापी द्वारा पी-एच की जाँच की गई।

४. फेरिक आक्साइड कलिल बनाना

उपर्युक्त कलिल बनाने के लिये, डेबेर तथा क्रेके[१५,१६] की विधि अपनाई गई जिसमें फेरिक का जलविश्-लेषण किया जाता है। जलविश्लेषण के लिये, लवण के सान्द्र विलयन को उबलते हुए पानी में धीरे-धीरे तब तक डाला जाता है जब तक उसमें गंदलापन नआ जाये और फिर उसमें HCl निकालने और इस प्रकार जलविश्लेषक अभिक्रिया के उत्क्रमण को रोकने के लिये, उसका अपोहन किया गया। फेरिक क्लोराइड के सान्द्र विलयन को उबलते हुए पानी में गंदलापन आने तक डाला गया। परिणामी लाल रंग के विलयन को ७ दिन तक अपोहित किया गया। इसका परीक्षा करने पर इसे Cl^- तथा नाइट्रोजनीय अपद्रव्यों से मुक्त पाया गया। इस कलिलीय विलयन के १० मिली० में ०.०८ ग्राम फेरिक आक्साइड था।

५. मॉलिब्डनम आक्साइड का विलयन

ग्राहम[१७] की विधि के अनुसार मॉलिब्डनम ट्राइआक्साइड बनाया गया। पोटैसियम मॉलिब्डेट के ५% विलयन में HCl का सान्द्र विलयन बूँद-बूँद करके अनवरत विलोडन के साथ तब तक डाला गया जब तक इसकी मात्रा कुछ अधिक न हो गई। सम्पूर्ण अन्तर्वस्तु को १५ दिन तक अपोहित किया गया और प्राप्त हुए

विलयन को नाइट्रोजनीय अपद्रव्यों तथा एमीनो अम्लों से मुक्त पाया गया। इस कलिल के १० मिली० में ०·०१ ग्राम मॉलिब्डनम आक्साइड था।

२५० मिली० शंक्वाकार फ्लास्कों (धौलपुर ग्लास वर्क्स) में ६ मिश्रण बनाये गये। इन फ्लास्कों के अवयव निम्न थे :—

पहले ६ मिश्रण, जिनमें प्रत्येक में, ०·४ सिट्रिक अम्ल का १० मिली०, उपर्युक्त फेरिक आक्साइड कलिल का १० मिली० और मॉलिब्डनम आक्साइड कलिल का १० मिली० था, बनाये गये। इनमें निम्न विलयन मिलायें गये :—

पहले दो मिश्रणों (१—१′) में से प्रत्येक में १० मिली० आसवित जल तथा उपर्युक्त प्रतिरोधक का १० मिली० मिलायें गये। दो मिश्रणों (२—२′) के दूसरे सेट में १० मिली० आसुत जल तथा १० मिली० खनिज पोषक मिलाये गये। दो मिश्रणों (३—३′) के तीसरे सेट में १० मिली० खनिज पोषक तथा १० मि गे० प्रतिरोधक विलयन मिलाये गये। छहों फ्लास्कों में रुई की डाट लगाई गई तथा ऑटोक्लेव में २० पौंड दाब में ३० मिनट तक निर्बीजित किया गया। सभी फ्लास्कों का मुँह पॉलीथीन पत्र से बन्द किया गया। तीनों सेटों में से तीन फ्लास्कों (१′—३′) को काले कपड़े की चार तहों से ढक कर और अन्य फ्लास्कों को उसी प्रकार सूर्य के प्रकाश में रक्खा गया। ढके हुए फ्लास्कों को, बिना ढके हुए फ्लास्कों के समीप हीं रक्खा गया ताकि प्रयोग के समय सभी मिश्रणों को, अनुप्रभाव के अतिरिक्त अन्य दशायें एक सी मिलें।

प्रयोग की दोनों श्रेणियों में, अनुप्रभाव तथा अननुप्रभावित विलयनों की फॉस्फेटेज़ सक्रियता के लिये परीक्षा की गई।

फॉस्फेटेज़ सक्रियता के अध्ययन के लिये निम्न विलयन वनायें गये :—

काँच के बर्तन में कार्बन डाइआक्साइड विहीन आसुत जल निम्न विलयनों के बनाने में उपयोग किया गया :—

अमोनियम मॉलिब्डेट का विलयनः—

N/20 H_2SO_4 में अमोनियम मॉलिब्डेट का ३% विलयन बनाया गया।

ऐस्कार्बिक अम्ल का विलयनः—

ऐस्कार्बिक अम्ल का ३% विलयन बनाया गया।

सोडियम पाइरोफास्फेटः—

१०० मिली० पानी में सोडियम पाइरोफास्फेट का ०·०१ ग्रामाणु विलयन बनाया गया।

प्रतिरोधक विलयनः—

(१) एल० माइकेलिस—एसीटेट वेरोनल प्रतिरोधक बनाया गया जिसका पी-एच ६.७ था।

(२) ४ पी-एच वाले, सोडियम एसीटेट तथा एसीटिक अम्ल का एक प्रतिरोधक विलयन बनाया गया।

विधि :—

एक नली में एसीटेट वेरोनल विलयन का ५ मिली० लिया गया और इसमें प्रयोग की पहली श्रेणी के प्राप्त विलयन का १० मिली० मिलाया गया। दूसरी श्रेणी के मिश्रणों की फॉस्फाटेज़ सक्रियता देखने के लिये मिश्रण के विलयन का १ मिली० लेकर १० मिली० तक तनूकृत किया गया और फिर इस तनूकृत विलयन के १ मिली० का उपयोग किया गया। ऊपर के मिश्रण में, सोडियम पाइरोफॉस्फेट विलयन का १ मिली० मिलाया गया। मिश्रण को मिश्रित किया गया और ३० से० पर १० मिनट के लिये रख दिया गया।

ऊपर के विलयन का ५ मिली०, ३०° पर रखे सोडियम एसीटेट, एसीटिक अम्ल प्रतिरोधक के ३ मिली० के साथ मिलाकर मिश्रण को ३०° पर छोड़ दिया गया। १० मिनट के अनन्तर, ०·२ मिली० ऐस्कार्विक अम्ल तथा ०·२ मिली० अमोनियम मॉलिब्डिनम विलयन मिलाये गये। धीरे-धीरे एक नीला रंग उत्पन्न हुआ। रंग की तीव्रता को, १० मिनट बाद ६० संख्या के लाल छन्ने का प्रयोग करते हुए, क्लेट समरसन प्रकाश-वैद्युत वर्णमापी में मापा गया।

साथ-ही-साथ किण्वभोज (sbstrate) फास्फेट के तात्कालिक जलविश्लेषण का लेखा देने के लिये, प्रमाणित विलयन का नियन्त्रण पठन कर लिया गया जिसमें न तो अनुप्रभावित और न अननुप्रभावित विलयन थे। इस मिश्रण का आयतन, नियन्त्रण में, पुनः आसवित जल का १ मिली० मिलाकर पूरा किया गया। प्रयोग की प्रथम श्रेणी में प्राप्त फलों को नीचे सारणी वद्ध किया गया है :—

सारणी १

क्लेट समरसन प्रकाश-वैद्युत वर्णमापी से प्राप्त पठनों के अन्तर के आधार पर, मिश्रण को, जिसमें एमीनो अम्ल तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक थे, किरणीयित करने पर देखी गई फॉस्फाटेज सक्रियता

क्रम संख्या	अन्तर्वस्तु	नियन्त्रण	अनुप्रभावित	अननुप्रभावित
१—१′	हिस्टीडीन + $NiSO_4$	२८०	३३०	२९५
२—२′	ग्लाइसीन + $CoSo_4$	१७३	१९७	१८७
३—३′	ग्लुटैमिक अम्ल + M_nSO_4	३६२	४२२	४०६
४—४′	ग्लुटैमिक अम्ल + Z_nSO_4	४०८	४१८	४११
५—५′	ऐस्पर्टिक अम्ल + Z_nSO_4	४०५	४७०	३७०
६—६′	ऐस्पर्टिक अम्ल + $MgSO_4$	३७६	४४२	३४१

दूसरी श्रेणी के मिश्रणों की तब परीक्षा की गई जब वे सूर्य के प्रकाश में अनुप्रभावित करने पर गँदले हो गये।

श्रेणी संख्या २ :

समान संघटन वाले किन्तु खनिज पोषक विलयन अथवा प्रतिरोधक विलयन से रहित, मिश्रण फॉस्फेटेज़ सक्रियता के अध्ययन के लिये कुछ दिनों के लिये यह खोज करने के लिये रक्खे गये कि फॉस्फेटेज़ सक्रियता प्रगट होने के लिये, इन मिश्रणों में खनिजों तथा प्रतिरोधक विलयनों की उपस्थिति आवश्यक है या नहीं। इस प्रकार प्रत्येक प्रकार के दो अन्य मिश्रण इस अध्ययन के लिये बनाये गये, जिनके संघटन का वर्णन प्रयोगात्मक अंश में किया जा चुका है।

सारणी २

दूसरी श्रेणी के मिश्रणों के अनुप्रभाव काल की वृद्धि के साथ-साथ फास्फेटेज़ सक्रियता का अध्ययन

मिश्रणों की क्रम संख्या	अनुप्रभाव काल (दिन)	क्लेट समरसन प्रकाश-वैद्युत वर्णमापी का ०–२० मिनटों के अन्तर में पठनांक		
		नियन्त्रित	अनुप्रभावित	अननुप्रभावित
१—१′	११	१८	६४	७८
	१८	४१	३४३	६०
२—२′	१०	४०	१८५	१२५
	२०	३३	१३५	११५
३—३′	८	४८	१७३	१२०
	१७	३७	१६५	१५६

सारणी ३

दूसरी श्रेणी के मिश्रण संख्या ३ के समय की वृद्धि के साथ-साथ फॉस्फेटेज़ सक्रियता का अध्ययन

अनुप्रभाव काल (घंटे)	नियन्त्रित	अनुप्रभावित	अननुप्रभावित
१७	२२	२५५	२०८
२८	६८	५७०	५३०
३६	३६	४४०	३६५

विवेचना

यह देखा गया है कि कृत्रिम विसरित प्रकाश में अनुप्रभावित किये जाने पर, विभिन्न एमीनो अम्ल तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक वाले मिश्रण बहुलीकृत हो जाते हैं और इस प्रकार जो उत्पाद बनता है उसमें फास्फेटेज़ सक्रियता होती है।

आगे यह देखा गया कि वे मिश्रण जिनमें सिट्रिक अम्ल, कलिलीय मॉलिब्डनम तथा लोह आक्साइड, खनिज पोषक तथा ६ पी-एच वाला प्रतिरोधक सम्मिलित थे और जिनमें ऐमिनी अम्ल तथा पेप्टाइड निर्मित हुये, वे सूर्य के प्रकाश में अनुप्रभावित किये जाने पर १७ घंटे के पश्चात् फॉस्फेटेज़ सक्रियता प्रदर्शित करते हैं। यदि इन मिश्रणों को खनिज अथवा प्रतिरोधकों से वंचित रक्खा जाय तो फॉस्फेटेज़ सक्रियता लाने के लिये, लम्बी अवधि के अनुप्रभाव की आवश्यकता होती है।

केवल कार्बनिक अणु तथा अकार्बनिक उत्प्रेरक वाले मिश्रण में १८ दिन तक फॉस्फेटेज़ सक्रियता में वृद्धि नहीं होती और अँधेरे में रक्खे गये समान मिश्रण में भी बहुत ही कम फॉस्फेटेज़ सक्रियता देखी जाती है। यदि मिश्रण में फास्फेट प्रतिरोधक तथा जैव खनिज हों तो अँधेरे में रक्खे गये मिश्रण में भी यथेष्ट फॉस्फेटेज़ सक्रियता होती है यद्यपि यह सक्रियता अनुप्रभावित मिश्रणों की सक्रियता से सदा कम होती है। अनुप्रभाव की अवधि बढ़ाने के साथ-साथ फॉस्फेटेज़ सक्रियता कम होती जाती है। फिर भी यहाँ यह उल्लेख करना रोचक होगा कि जीवाणुओं का बनना, सिट्रिक अम्ल, फेरिक तथा मॉलिडिनम आक्साइड कलिलों वाले मिश्रणों में बहुत ही मन्द होता है और इसके लिये सूर्य के प्रकाश के अनुप्रभाव के १००० घंटे अथवा अधिक की आवश्यकता होती है परन्तु इस मिश्रण में जिसमें अकार्बनिक उत्प्रेरकों के साथ-साथ फॉस्फेट प्रतिरोधक तथा जैव-पोषक भी होते हैं। जीवाणुओं का बनना केवल ९ घंटे के अनुप्रभाव के अनन्तर ही देखा जाता है। इस प्रकार फॉस्फेटेज़ सक्रियता प्रदर्शित करने वाले कुछ यौगिक जीवाणुओं द्वारा अवरुद्ध हो जाते हैं और इस मिश्रण में फास्फेटेज़ सक्रियता कम हुई दिखाई पड़ती है।

निर्देश

१. मिलर, एस० एल०। **साइंस,** १९५३ **११७,** ५२८।

२. मिलर, एस० एल०। **जर्न० अमे० केमि० सोसा०,** (१९५५) ७७, २३५१,।

३. बहादुर, के०। **नेचर,** (१९५४) **१७३,** ११४१।

४. बहादुर, के० तथा रंगानायकी, एस०। **प्रोसी० नेश० एके० साइं० इण्डिया,** (१९५४) **२३,** २१-२३।

५. बहादुर, के० तथा रंगानायकी, एस०। **काम्प्ट रेण्ड** (१९५५) २४०, २४६-२४८।

६. बहादुर, के० तथा श्रीवास्तव, आर० बी०। **जुर्नल, ओशी, कुमू यू० एस० एस० आर०** (१९६१) ३१वाँ ३१७-३२०।

७. फॉक्स, एस० डब्ल्यू, हार्डा, के० तथा वेगोटस्की, ए०। **एक्सपीरियेन्शिया,** (१९५९) **१५,** ८१।

८. बहादुर, के० तथा रंगानायकी, एस०। **प्रोसी० नेश० एके० साइं० इण्डिया,** (१६५८) २७, २६२-२६५।

६. बहादुर, के० तथा श्रीवास्तव, आर० बी०। **इण्डि० जर्न० एप्लाइड केमि०,** (१६६१) २३, २३१,।

१०. पर्ती, ओ० एन०, बहादुर, के० तथा पाठक एच० डी०। **प्रोसी० नेश० एके० साइं० इण्डिया** (१६६१) ३०, २०६-२२०।

११. पर्ती, ओ० एन०, बहादुर, के० तथा पाठक, एच० डी०। **इण्डि० जर्न० एप्लाइड केमि०,** (१६६१) २५, ६०-६६।

१२. पर्ती, ओ० एन०, वहादुर, के० तथा पाठक, एच० डी०। **बायो किमिया,** (१६६२) २७, ७०८, ७१४।

१३. वहादुर, के०, रंगानायकी, एस० तथा सान्तामेरिया, एल०। **नेचर,** (१६५८) १८२, १६६८।

१४. बहादुर, के० तथा सहकारी। **विज्ञान परिषद् अनुसन्धान पत्रिका** (१६६३) ६, १-५६।

१५. डेबरे। **काम्प्ट रेण्ड** (१८६६) ६८, ६१४।

१६. क्रेके। **जर्न० प्रैक्टीकल केमि०,** (१८७१) ३, २८६-२६५।

१७. ग्राहम। **एन्ना०** (१८६५) १३५, ६५।

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका,
१९६३, ६, १६९-१७७

VIJNANA PARISHAD
ANUSANDHAN PATRIKA
1963 **6**, 169-177

टेट्राक्लोरोईथेन का कर्णातीत तरंगों द्वारा विभाजन

सत्य प्रकाश, जटाधारी पाण्डेय तथा राजेन्द्र सिंह

कर्णातीत प्रयोगशाला, रसायन विभाग, प्रयाग विश्वविद्यालय, इलाहाबाद

[प्राप्त—अक्टूबर, ५, १९६३]

सारांश

प्रस्तुत शोध-प्रबन्ध में टेट्राक्लोरोईथेन के जलीय विलयन का ध्वनि-रासायनिक विभाजन का अध्ययन मूलर्ड के उच्च आवृत्ति कर्णातीत उत्पादक, वर्ग E—७५६२ द्वारा किया गया है। अभिक्रिया शून्य-वर्ग की पाई गई जिसका शून्य वर्गीय वेग स्थिरांक का औसत मान २·०३०४×१०$^{-४}$ ग्राम तुल्य लिट०$^{-१}$ मिन० $^{-१}$ था। अभिक्रिया पर जल के आयतन का प्रभाव देखा गया। यह भी पाया गया कि ऐलकोहल तथा एसीटोन अभिक्रिया को मंद कर देते हैं। अभिक्रिया की एक प्रक्रिया (mechanism) भी प्रस्तावित की गई है।

Abstract

Decomposition of tetrachloroethane by ultrasonic waves. *By* S. Prakash, J. D. Pandey and Rajendra Singh, Chemisty Department, Allahabad University, Allahabad.

Mullard's high frequency ultrasonic generator, type *E*-7562, with barium titanate crystal as transducer was employed for studying the sonochemical decomposition of aqueous solution of tetrachloroethane. The reaction was found to obey the zero-order kinetics and the effect of volume of water was also observed. Alcohol and acetone both were found to inhibit the reaction to considerable extent. Kinetics of the sonochemical decompositton was studied conductometrically at four different concentrations. A probable mechanism based on free radicals produced during the sonolysis of water has also been presented. In the sonochemical decomposition of aqueous solution of tetrachloroethane, the two primary reactions taking place simultaneously were :—

$$HOH \rightarrow H + OH + 118K \text{ cal.}$$

$$C_2H_2\,Cl_4 \rightarrow C_2H_2Cl_3 + Cl \qquad C\text{-}Cl = 68\,KCal \text{ (approx).}$$

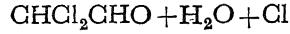
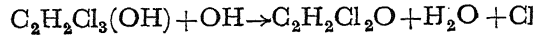
After these reactions a number of side reactions, some of which promoted by ultrasonic waves, may take place. Assuming the hydrolysis and oxidation mechanisms to be applicable in this case, one may write the following equations involving S_N & S_E chains.

$$C_2H_2Cl_4 + OH \rightarrow C_2H_2Cl_3OH + Cl \qquad S_{N2}$$

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_2Cl_4 \rightarrow C_2H_2Cl_3 + Cl \\ C_2H_2Cl_3 + OH \rightarrow C_2H_2Cl_3OH \end{array}\right\} \qquad S_{N1}$$

followed by

$$C_2H_2Cl_3(OH) + OH \rightarrow C_2H_2Cl_2O + H_2O + Cl$$

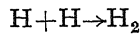
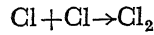
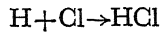
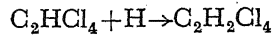
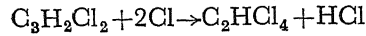
$$CHCl_2CHO + H_2O + Cl$$

The radicals Cl and H formed in the sonochemical reaction may combin as follows :

$$C_3H_2Cl_2 + 2Cl \rightarrow C_2HCl_4 + HCl$$

$$C_2HCl_4 + H \rightarrow C_2H_2Cl_4$$

$$H + Cl \rightarrow HCl$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

$$H + H \rightarrow H_2$$

उच्च आवृत्ति की कर्णातीत तरंगों द्वारा द्रव्यों में उत्पन्न असाधारण भौतिक, रासायनिक तथा जीवात्मक प्रभावों का अध्ययन अनेक विचारकों ने किया है। इसका पूर्ण विवरण हम अपने अन्य पूर्व प्रकाशनों में दे चुके हैं। इस पत्रिका के दो पूर्व प्रकाशनों में हमने ट्राइलीन के साथ जल की ध्वनि-रासायनिक प्रतिक्रियाओं का अध्ययन किया है। प्रस्तुत लेख में टेट्राक्लोरोईथेन के जलीय विलयन के कर्णातीत तरंगों द्वारा विभाजन सम्बन्धित प्रयोगफलों का विवरण दिया जा रहा है। पूर्णतः जल-रहित (अपने मूल द्रव्य रूप में) इस यौगिक पर कर्णातीत तरंगों का कोई प्रभाव दृष्टिगोचर नहीं हुआ।

प्रस्तुत प्रयोगों की व्यवस्था ठीक उसी प्रकार की थी जिसका विस्तार अन्य पूर्व प्रकाशित लेखों में दिया जा चुका है। कर्णातीत म्यूलर्ड (Mullard) के उच्च आवृत्ति कर्णातीत उत्पादक, वर्ग *E*—७५६२ द्वारा प्राप्त की गईं। ये तरंगें १ मेगा चक्र प्रति सेकेण्ड (1Mc/Sec.) आवृत्ति की थीं और इसमें २२५ वाट प्रति वर्ग सेमी० की शक्ति का उपयोग किया गया। इन तरंगों के आयोजन में बेरियम टाइटेनेट मणिभ उपयोग में लाया गया।

आसुत समितीय (symmetrical) टेट्राक्लोरोईथेन (घनत्व=१·५८८ ग्राम प्रति मिली०, अणुभार=१६८, क्वथनांक=१४५^0 से० तथा जल में विलेयता=०·२९२ ग्राम प्रति १०० मिली०) का २५ मिली० संतृप्त विलयन येना काँच के बने बर्त्तन में लेकर कर्णातीत तरंगों के प्रभाव में विभिन्न अवधियों के लिये रक्खा गया। ५ मिली० अनुप्रभावित विलयन को लेकर *N*/१९·७ सिलवर नाइट्रेट विलयन से अनुमापित किया गया। स्वतंत्र क्लोरीन तथा क्लोराइड दोनों अनुप्रभावित विलयन में पाये गये। सभी मापें २५±०·२ से० पर की गईं। इस प्रकार से प्राप्त प्रयोगफल सारणी (१) में दिये गये हैं।

सारणी १

रेडियो आवृत्ति की वोल्टता = १·५ किलो वोल्ट

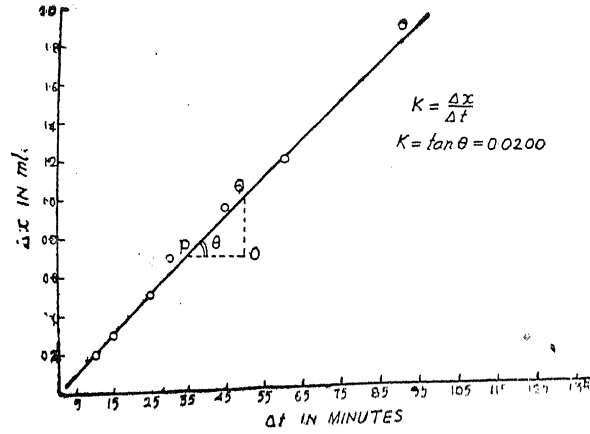
अनुप्रभाव का काल (मिनट)	$AgNO_3$ विलयन का आयतन, मिली०	$K_0 = dx/dt$ (शून्यवर्ग)	मुक्त क्लोरीन की मात्रा प्रति ग्राम मोल ट्रेट्रा-क्लोरोईथेन
५	०·६५		१८·६८४
		०·०२००	
१५	१·१५		२३·८२८
		०·०२००	
३०	१·४५		३०·०४४
		०·०२१६	
६०	२·१०		४३·५१२
		०·०२१६	
९०	२·७५		५६·९८०
		०·०१८३	
१२०	३·३०		६८·३७६
		०·०१४१	
१८०	४·१५		८५·९८८
		०·०२००	
२४०	५·३५		११०·८५२
		०·०२००	
३००	६·५५		१३५·७१६

K_0 का औसत मान = २·०२ $\times$ १०$^{-२}$ (छठें को छोड़ कर)

उपर्युक्त सारणी से dx तथा dt के मानों की गणना की गई। प्राप्तफल सारणी (२) में प्रस्तुत किये गये हैं।

सारणी २

dx	०.२०	०.३०	०.५०	०.६५	०.९५	१.२०	१.८५
dt	१०	१५	२५	३०	४५	६०	९०

इन मानों को चित्र (१) में दिखाया गया है। इस चित्र से यह स्पष्ट है कि अभिक्रिया शून्यवर्ग की है जिसमें वेग स्थिरांक का मान लगभग ०.०२०० है।

चित्र १

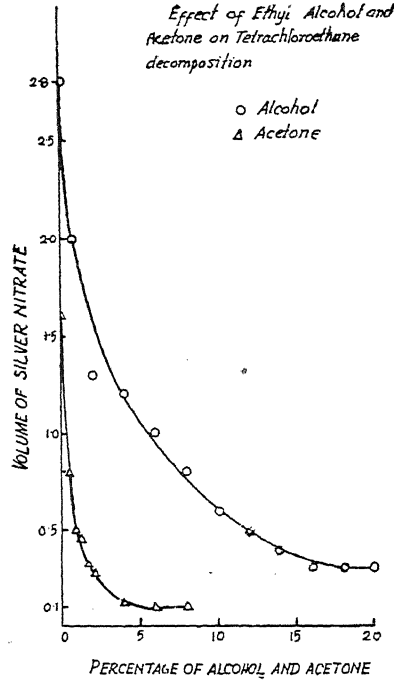
टेट्राक्लोरोईथेन के ध्वनि-रासायनिक विभाजन पर जल के आयतन का प्रभाव अध्ययन करने के लिये आसुत जल के विभिन्न आयतन स्थिर मात्रा के टेट्राक्लोरोईथेन के साथ एक निश्चित काल (५ मिनट) के लिये अनुप्रभावित किये गये। ५ मिली० अनुप्रभावित मिश्रण को $N/२०$ $AgNO_3$ विलयन से अनुमापित किया गया। अन्य सभी दशायें सारणी (१) की भाँति थीं। प्रयोग फल सारणी (३) में अंकित हैं।

सारणी ३

टेट्राक्लोरोईथेन की मात्रा = ०.७९४० ग्राम

जल का आयतन मिली०	$AgNO_3$ विलयन की मात्रा मिली०
५	०.८२
१०.	१.१०
१५	१.००
२०	०.७६
२५	०.६२
३०	०.५२
४०	०.३४
५०	०.२२
६०	०.२२

ऐलकोहल तथा एसीटोन का प्रभाव

चित्र (२) में ऐल्कोहल तथा एसीटोन के प्रभाव दिखाये गये हैं। अनुप्रभाव के समय स्थिर करके द्रव्यों की प्रतिशत मात्रा बढ़ाई गई तथा इस प्रकार अनुप्रभावित विलयन को $AgNO_3$ से अनुमापित किया गया। सारणी (४) में ऐलकोहल के दो प्रतिशत मात्राओं पर अभिक्रिया का अध्ययन किया गया है।

चित्र २

सारणी ४

अनुप्रभाव का काल (मिनट)	५ मिली० विलयन के लिये $N/२०$ $AgNO_3$ का आयतन (मिली०) ०.१ मिली० ऐलकोहल	०·४ मिली० ऐलकोहल
१	०·१८	०·१६
३	०·३६	०·२८
५	०·७४	०·५०
७	०·८२	०·५४
१०	०·९८	०·६०
१३	१·२२	०·६८
१५	१·३८	०·८४
२०	१·४०	१·१६
२५	१·४०	१·१६

इन आँकड़ों को चित्र (३) में दिखाया गया है।

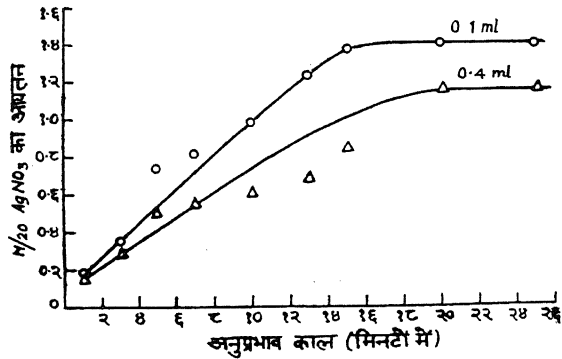
अन्त में २५ मिली० टेट्राक्लोरोईथेन के संतृप्त जलीय विलयन को लेकर कर्णातीत तरंगों के अनुप्रभाव में रक्खा गया तथा समयानुसार विलयन की विद्युच्चालकता मापी गई। इस प्रकार से प्राप्त विशिष्ट विद्युच्चालकता के मानों को अनुप्रभाव अवधि के साथ चित्र (४) में अंकित किया गया।

विवेचना

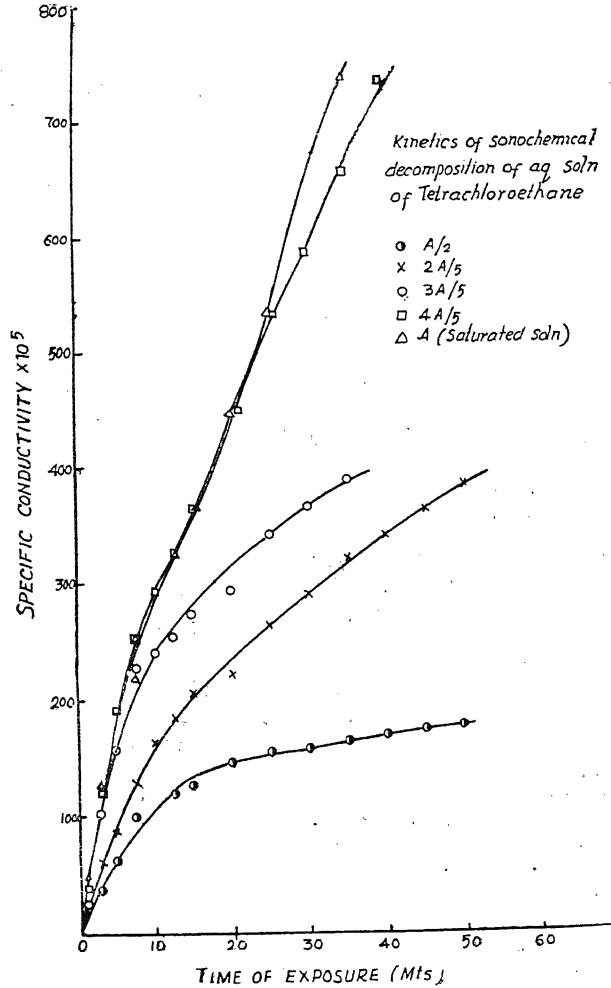
सारणी (१) में दिये गये आँकड़ों से यह पूर्णतया स्पष्ट है कि जब टेट्राक्लोरोईथेन के संतृप्त विलयन को कर्णातीत तरंगों के प्रभाव में रक्खा गया तो ५ घंटे में कुल क्लोरीन की मात्रा १३५·७१६ ग्राम प्रति मोल मुक्त हुई। क्लोरीन का ध्वनि-रासायनिक उत्पादन समयानुसार बढ़ता गया तथा यह अभिक्रिया शून्य वर्ग की पाई गई जैसा कि सारणी (१) तथा चित्र (१) से स्पष्ट है। शून्य वर्ग वेग स्थिरांक (k_0) का औसत मान २.०२ $\times$ १०$^{-२}$ तथा चित्र द्वारा २ $\times$ १०$^{-२}$ पाया गया। इसका आदर्श मान (standard value) निम्न सूत्र से निकाला गया :—

$$k_{0_s} = k_0 \frac{S}{V}$$

जहाँ V आयतन तथा S अनुमापन पदार्थ (titrating agent) की शक्ति (strength) है। इस सूत्र से आदर्श शून्य वर्ग स्थिरांक का औसत मान लेखा चित्र द्वारा निम्नलिखित पाया गया :—

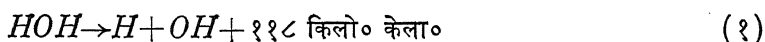
k_0 = २·०३०४ $\times$ १०$^{-४}$ ग्राम तुल्य० लिट०$^{-१}$ मिन०$^{-१}$

चित्र ३

ध्वनि-रासायनिक विभाजन के शून्य वर्गीय होने से यह निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि अभिक्रिया कर्णातीत अतिशयता (intensity) के समानुपाती है।

सारणी (३) के प्रयोगफलों से यह निष्कर्ष निकलता है कि ध्वनि द्वारा विभाजन पर जल के आयतन का भी प्रभाव पड़ता है। १० मिली० जल मिलाने पर अभिक्रिया सबसे अधिक पाई गई। चित्र (२) से यह स्पष्ट है कि ऐलकोहल तथा एसीटोन दोनों ही अभिक्रिया को मंद कर देते हैं किन्तु एसीटोन अपेक्षतया अधिक मंद करता है। सारणी (३) के प्रयोगफलों से यह ज्ञात होता है कि ऐलकोहल की मात्रा बढ़ाने से अभिक्रिया के वेग पर काफी प्रभाव पड़ता है।

चित्र ४

चित्र (४) से यह स्पष्ट है कि विलयन की सांद्रता घटाने से अभिक्रिया मंद होती जाती है। विलयन की सान्द्रता A से ४A/५ कर देने पर अभिक्रिया में कोई विशेष अन्तर नहीं पड़ता। सान्द्रता के इससे और अधिक घटाने पर अभिक्रिया में अधिक परिवर्तन पाया गया।

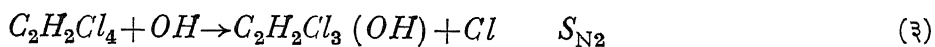
यह भली भाँति विदित है कि जिस समय कर्णातीत तरंगें द्रव में प्रवाहित की जाती हैं तो उस द्रव में केविटेशन ऊर्जा (Cavitation energy) अत्यधिक मात्रा में उत्पन्न होती है और इस प्रकार से उद्भूत ऊर्जा जल को विघटित करने में समर्थ होती है। अभिक्रिया को निम्न समीकरण द्वारा व्यक्त किया जा सकता है :—

$$HOH \rightarrow H + OH + \text{११८ किलो० केला०} \qquad (१)$$

इसके साथ ही साथ टेट्राक्लोरोईथेन के अणु कर्णातीत तरंग द्वारा ही विभाजित हो जाते हैं ($C–Cl$ = ६८ किलो० केला० लगभग)

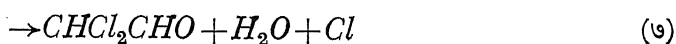
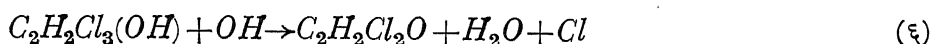
$$C_2H_2Cl_4 \rightarrow C_2H_2Cl_3 + Cl \qquad (२)$$

इन दो प्रमुख अभिक्रियाओं के उपरान्त जो गौण क्रियायें (secondary reactions) घटित होती हैं उनका वर्णन एक पूर्व प्रकाशन में विस्तार पूर्वक किया जा चुका है। यहाँ पर भी उन्हीं सिद्धान्तों को माना गया है। अभिक्रिया (१) को प्राथमिक अभिक्रिया मानकर टेट्राक्लोरोईथेन का जल विश्लेषण जो कि कर्णातीत तरंगों द्वारा प्रेरित (promote) किया गया, निम्न प्रकार प्रदर्शित किया जा सकता है :—

$$C_2H_2Cl_4 + OH \rightarrow C_2H_2Cl_3\,(OH) + Cl \qquad S_{N2} \qquad (३)$$

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_2Cl_4 \rightarrow C_2H_2Cl_3 + Cl \qquad (४) \\ C_2H_2Cl_3 + OH \rightarrow C_2H_2Cl_3(OH) \qquad (५) \end{array}\right\} S_{N1}$$

इनके साथ ही साथ निम्न अभिक्रिया भी संभव है :—

$$C_2H_2Cl_3(OH) + OH \rightarrow C_2H_2Cl_2O + H_2O + Cl \qquad (६)$$

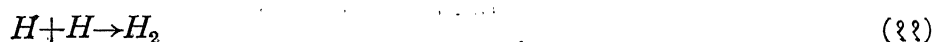
$$\rightarrow CHCl_2CHO + H_2O + Cl \qquad (७)$$

मूलक Cl तथा H निम्न प्रकार अभिक्रिया उत्पन्न कर सकते हैं :

$$C_2H_2Cl_3 + 2Cl \rightarrow C_2HCl_4 + HCl \qquad (८)$$

$$C_2HCl_4 + H \rightarrow C_2H_2Cl_4 \qquad (९)$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 \qquad (१०)$$

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (११)$$

$$H + Cl \rightarrow HCl \qquad (१२)$$

प्रायः टेट्राक्लोरोईथेन के ध्वनि-रासायनिक विभाजन का मुख्य प्रतिफल डाइक्लोरो-एसीटैल्डीहाइड (dichloroacetaldehyde) है (अभिक्रिया ७) । इसका पुष्टीकरण प्रयोगों द्वारा किया गया । कम सांद्रता पर अभिक्रिया (२), (४) मंद हो जाती हैं । साथ ही साथ अभिक्रिया (९) तीव्र होने लगती है ।

निर्देश

१. प्रकाश, एस० तथा पाण्डेय, जे० डी० । **विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका,** १९६२, ५, १२३ ।

२. वही । **विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका,** १९६२, ५, १५७ ।

त्रुटियाँ

विज्ञान परिषद् अनुसंधान पत्रिका (१९६२, ५, १५७) के पृष्ठ १६३ में कुछ त्रुटियाँ हो गईं थीं जिनका शोधन इस प्रकार है :—

समीकरण (६)

$C_2HCl_3 \rightarrow C_2HCl_3$ को

$C_2HCl_3 \rightarrow C_2HCl_2 + Cl$ पढ़ा जाए ।